PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 7. 1. April 1909. Redaktionsschluß für No. 8 am 10. April 1909. 10. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

P. Zeeman, Änderung der Wellenlänge an der Mittellinie von Tripletts. S. 217.

H. Lunelund, Über die Schwächung, welche ein System paralleler Glasplatten einer normal hindurchgehenden Lichtwelle erteilt. S. 222.

W. Ritz, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. S. 224.

O. Krüger, Experimenteller Nachweis der Abhängigkeit der Schwingungsdauer eines Pendels von der Beschleunigung. S. 225.

Mitteilungen aus dem physikalisch-mechanischen Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn in München:
No. 8: M. Edelmann jun., Photographischer Registrierapparat für physikalische Zwecke mit variabler Registrierlänge und Geschwindigkeit. S. 227.

E. Bose, Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten. II. S. 230.

F. A. Willers, Über die Viskositätsanomalien von Emulsionen im turbulenten Strömungszustande. S. 244.

Tagesereignisse. S. 248.

Personalien. S. 248.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Änderung der Wellenlänge an der Mittellinie von Tripletts.

Mit 1 Tafel (III).

Von P. Zeeman.

A. Beobachtungen mit dem Michelsonschen Stufengitter.

1. Soviel mir bekannt, haben alle Experimentatoren[1]) beim Arbeiten über die Strahlung in einem Magnetfelde stillschweigend angenommen, daß die Mittellinie von Tripletts oder anderen symmetrischen Auflösungsfiguren dieselbe Lage im Spektrum einnimmt wie die unveränderte Linie. Im Verlaufe einer ziemlich eingehenden Untersuchung über die asymmetrische Auflösung, die manche Linien zeigen[2]), lehrten Versuche über das in Richtung der magnetischen Kraft emittierte Licht, daß eine Symmetrie nicht immer da vorhanden war, wo sie zu erwarten stand.

Das Interesse, welches die hier gefundene Anomalie beansprucht, legte die Frage nahe, ob die ursprüngliche Linie während der Magnetisierung verschoben wird. Der nachstehende Bericht bringt hinreichende Beweise für die Behauptung bei, daß dies der Fall ist. Die asymmetrische Lage der sehr schwachen Linie, die man zwischen den Komponenten des Dupletts der Linie 5791 Å.-E. beobachtet (siehe Abschnitt 8 meiner oben genannten Arbeit, S. 344), muß durch diese Verschiebung erklärt werden. Das theoretische Interesse, das dieser Gegenstand bietet, steht vermutlich in engstem Zusammenhange mit dem Vorhandensein von Koppelungen zwischen den parallel und den senkrecht zur Feldrichtung verlaufenden Schwingungen[3]).

2. Für die folgenden Erörterungen will ich hier noch einmal ganz kurz die Formeln zusammenfassen[1]), welche die Winkeldispersion und den Abstand zwischen den Bildern aufeinanderfolgender Ordnung einer und derselben Linie beim Michelsonschen Stufengitter angeben.

Bezeichnet λ die Wellenlänge des untersuchten Lichtes, μ den Brechungsexponenten, Θ den Beugungswinkel, t die Dicke der Glasplatten, s die Stufenbreite des Gitters, so ist bei senkrechtem Durchgang:

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{t}{s \cdot \lambda}\left((\mu - 1) - \lambda \cdot \frac{d\mu}{d\lambda}\right). \qquad (1)$$

Ist A der Abstand zwischen den Bildern benachbarter Ordnung, so haben wir weiter:

$$A = \frac{\lambda^2}{t\left((\mu - 1) - \lambda \cdot \frac{d\mu}{d\lambda}\right)}. \qquad (2)$$

3. Die einfachste Annahme, die man machen kann, ist die, daß von den betrachteten Linien nur die Linie 5791 Å.-E., die eine asymmetrische Auflösung zeigt, und nicht die Linie 5770 Å.-E. eine Verschiebung der Mittellinie aufweisen wird.

Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen, wandte ich das Stufengitterspektroskop in einer solchen Weise an, daß verschiedene Linien gleichzeitig zum Vergleich gelangen konnten. Die gewöhnliche Verwendungsweise des Stufengitters gestattet nur, eine Linie zurzeit zu beobachten, oder wenigstens nur solche Linien gleichzeitig zu beobachten, die sich nur um einen kleinen Bruchteil einer Ångström-Einheit voneinander unterscheiden.

Man kann jedoch die Stufen des Gitters in eine horizontale Lage bringen, während der Spalt des Kollimators am Stufengitterspektroskop gleichfalls horizontal ist; diese Teile sind

1) Siehe aber 8. und 9.
2) Diese Zeitschr. **9**, 340, 1908.
3) Vgl. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **24**, 195, 1907.

1) Michelson, Journ. de Phys. (3) **8**, 305, 1899. — Fürst B. Galitzin, Zur Theorie des Stufenspektroskops. Bull. de l'Acad. Imp. des Sciences St. Pétersbourg 1905 (5) **23**. Nr. 1 und 2.

dann also um 90° gegen die gewöhnlich benutzte Stellung gedreht. Der Spalt des Hilfsspektroskops kann vertikal bleiben. Diese Anordnung entspricht im Prinzip der Newtonschen Methode der gekreuzten Prismen oder der Gehreckeschen Methode der „Interferenzpunkte" und hat den Vorzug, gleichzeitig das Verhalten verschiedener Linien zu zeigen. Jeder Spektrallinie entsprechen kleine horizontale Linien, deren Länge durch die Spaltbreite am Hilfsspektroskop bestimmt wird. Es hängt von der Stellung des Stufengitters ab, ob die Bilder zweier Ordnungen oder einer Ordnung einer Linie sichtbar werden.

Fig. 1[1]) stellt den Teil des Gesichtsfeldes dar, der die gelben Quecksilberlinien enthält. Die Linien a und b stellen die Bilder aufeinanderfolgender Ordnung der Linie 5770 Å.-E. dar, a' die einzige sichtbare Ordnung der Linie 5791 Å.-E. Dabei ist vorausgesetzt, daß die kleine mit Quecksilberdampf beschickte Vakuumröhre außerhalb des Feldes steht.

Während der Erregung des Magnetfeldes sieht man die bekannten Komponenten nach oben und nach unten wandern. Überdies mußsich jede etwaige Wellenlängenänderung der Linie 5791 Å.-E., da die andere Linie konstant bleibt, durch eine relative Verschiebung kundgeben, wie sie durch die Gleichungen (1) und (2) bestimmt wird.

Macht man zwei Negativaufnahmen möglichst schnell hintereinander, so kann man durch Ausmessung jede etwaige Lagenänderung der Linie a' ermitteln. Ich bemerkte eine geringe Verschiebung der Linie a' in eine Stellung a''.

4. Die nachstehende Tabelle I gibt die Ergebnisse der Messungen an Negativen wieder, die nach der im vorigen Abschnitt angegebenen Methode an verschiedenen Tagen und unter etwas verschiedenen Bedingungen aufgenommen worden waren.

Das benutzte Stufengitter habe ich bei früherer Gelegenheit beschrieben[2]). Es hat 30 Platten von 7,8 mm Dicke, und die Stufenbreite beträgt 1 mm.

Der Abstand der Linie a von der Linie b ist in Millimetern gemessen und als Entfernung $a-b$ bezeichnet. In derselben Weise sind die übrigen Entfernungen gemessen und bezeichnet. H gibt die Feldstärke in Gauß an.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Lage der Linie a' relativ zu a und b durch die Magnetisierung verändert wird, und daß diese Verschiebung mit der Feldstärke zunimmt.

Es ist jedoch nicht minder klar, daß die beobachtete Verschiebung nicht nur von einer Wellenlängenänderung der Linie 5791 Å.-E. herrührt, sondern von einer Übereinanderlagerung von Änderungen der beiden beobachteten Linien. In der Tat ist die Entfernung $a-b$, d. h. der Abstand zwischen Bildern benachbarter Ordnung der Linie 5771 Å.-E. in der ersten Hälfte der Tabelle stets kleiner als in der zweiten. Wir dürfen aber nicht auf eine Wellenlängenänderung der Linie 5771 Å.-E. schließen. (Siehe § 10.)

Tabelle I.

Nr. der Platte	Mit Feld			H in Gauß	Ohne Feld		
	Entfernung				Entfernung		
	$a-b$	$a-a'$	$b-a'$		$a-b$	$a-a'$	$b-a'$
135	1,215	0,896	0,319	7830	1,219	0,898	0,321
139	1,200	0,891	0,309	10920	1,208	0,898	0,310
140	1,214	0,882	0,332	8580	1,221	0,905	0,316
141	1,147	0,861	0,286	7700	1,150	0,867	0,283
142	1,140	0,849	0,291	7180	1,147	0,862	0,285
144	1,140	0,855	0,285	15120	1,145	0,872	0,273
146	1,136	0,819	0,307	20340	1,143	0,861	0,282
150	1,093	0,746	0,347	23470	1,116	0,818	0,298

5. Ordnen wir die in der Tabelle I mitgeteilten Beobachtungsergebnisse nach der Feldstärke, so sehen wir, daß die Entfernung $a'-a''$ sich mit wachsender magnetischer Intensität beträchtlich ändert. Die Verschiebung der Linie 5791 Å.-E. ist keine lineare Funktion der Feldstärke, sondern wächst schneller, als es nach dieser einfachen Beziehung der Fall sein würde. Es ist jedoch nicht möglich, ohne weitere Überlegung das Verschiebungsgesetz abzuleiten, weil der Abstand der Vergleichslinien nicht ungeändert bleibt. Das ist der Grund dafür, daß man etwas verschiedene Werte für $a'-a''$ erhält, wenn man sie einmal aus der Änderung $a-a'$, das andere Mal aus der Änderung von $b-a'$ berechnet.

Die Richtung der Verschiebung der Linie 5791 Å.-E. ist indessen leicht zu bestimmen. Sie ist nach dem roten Ende des Spektrums gerichtet. Eine Verschiebung nach der Seite wachsender Wellenlängen hin entspricht in Fig. 1 einer Verschiebung in der Richtung von a' gegen a'' hin. Die weniger brechbare Seite der Linie 5791 Å.-E. ist auf den Negativen leicht durch die Beobachtung der beiden schwachen weniger brechbaren Trabanten und des einen schwachen stärker brechbaren Trabanten zu unterscheiden[1]).

6. Die Verschiebung der Mittellinie des Tripletts läßt sich auch bei Verwendung eines Stufenspektroskops nach meiner Methode des ungleichförmigen Feldes[2]) nachweisen. Eine Krümmung der Mittellinie wird die unmittelbare Folge der Verschiebung sein. Bei An-

1) Die Figuren sind auf Tafel III vereinigt.
2) Zeeman, Proc. Amsterdam, 30. Nov. 1901.

1) Janicki, Feinere Zerlegung der Spektrallinien von Quecksilber usw. Inaug.-Diss., Halle a. S. 1905. — Ann. d. Phys. (4) **19**, 36, 1906.
2) Zeeman, Arch. Néerl. (2), **13**, 260, 1908. — Proc. Amsterdam, 30. Nov. 1907.

wendung eines Rowlandschen Gitters würde eine solche Krümmung nicht sichtbar sein, auch habe ich sie in diesem Falle nicht beobachtet.

Die Sichtbarkeit der Krümmung wird sehr erhöht werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß in dem Bilde solche Punkte, die sehr verschiedenen Feldstärken entsprechen, nahe beieinander liegen. Um dies zu erreichen, entwarf ich auf den Spalt des Hilfsspektroskops ein elffach verkleinertes Bild der mit Quecksilber beschickten Vakuumröhre, die ins Feld gebracht worden war. Die dabei benutzte Linse war ein photographisches Objektiv von 10 cm Brennweite.

Fig. 2 gibt Negative, die sich auf die Linie 5791 Å.-E. bzw. auf die Linie 5770 Å.-E. beziehen, in etwas vergrößertem Maßstabe wieder. Die Mittellinie ist in zwei aufeinderfolgenden Ordnungen wiedergegeben. Dazwischen sieht man die übrigen Komponenten der Tripletts. Mit wachsender Feldstärke weichen die Komponenten mehr und mehr von ihrer zugehörigen Mittellinie ab. Im mittleren Teile des Gesichtsfeldes erreichen sie den größten Abstand.

Die auf der roten Seite liegende Komponente ist in den Figuren stets links von ihrer Mittellinie und im mittleren Teile konkav gegen diese; die zweite deutlich gekrümmte Linie ist die zu der anderen Ordnung gehörige Komponente auf der violetten Seite.

Die Krümmung der Mittellinie, deren Nachweis den Gegenstand des vorliegenden Versuchs bildet, ist in der Figur an der Linie 5791 Å.-E. unzweifelhaft sichtbar. Sie wird noch leichter sichtbar, wenn man die Linie mit einem geraden Papierstreifen vergleicht.

In der Figur für die Linie 5770 Å.-E. fehlt eine derartige Krümmung.

Die Asymmetrie der magnetischen Auflösung der Linie 5791 Å.-E. erhellt ohne weiteres aus der Tatsache, daß die äußere Komponente der einen Mittellinie näher kommt als der anderen.

Bezeichnen wir mit a_v und a_r die Abstände der Komponenten von ihren Mittellinien, so beträgt die Größe, die ich bei einer früheren Gelegenheit[1]) als den Betrag der Asymmetrie bezeichnet habe, $a_v - a_r$. Diese Differenz ist auch gleich der Differenz der Abstände der deutlich gekrümmten Linien von den nicht zugehörigen Mittellinien, gegen die sie konvex sind.

Die beiden Negative wurden bei derselben Feldstärke von rund 34000 Gauß aufgenommen.

Es entsteht nun die Frage, ob die Differenz $a_v - a_r$ gleich der doppelten Verschiebung der Mittellinie ist, oder nicht. Im ersteren Falle entsteht die Asymmetrie nur durch die Bewegung der Mittellinie nach der Seite der weniger brechbaren Wellen hin, während die äußeren Komponenten eine symmetrische Verschiebung gegen die unveränderte Linie erfahren haben. Den anderen, allgemeineren Fall würde man ohne Hypothese und ohne die Messungsergebnisse eher erwarten.

7. Um die Frage experimentell zu prüfen, habe ich auf demselben Negativ sowohl die im vorigen Abschnitt beschriebenen Figuren als auch die unveränderten Linien aufgenommen. Es zeigte sich indessen sehr bald, daß für die Linie 5791 Å.-E. nur bei den größten Feldstärken die Trennung der Mittellinien mit und ohne Feld groß genug war, um Messungen zu gestatten.

Ich verzichte deshalb auf die Mitteilung dieser Versuche. Nur eine Einzelheit an der mit Quecksilber beschickten Vakuumröhre, die bei all meinen Versuchen mit hohen Feldstärken benutzt wurde, mag vielleicht erwähnt werden. Diese Vakuumröhre hat die von Paschen angegebene Form und besitzt einen ziemlich weiten Kapillarteil. Der Teil der Kapillaren, der in das Magnetfeld gebracht wird, ist indessen ausgezogen. Nur auf dieser kurzen Strecke hat die Kapillare einen kleinen Durchmesser. Man kann nun den Luftschlitz des Elektromagnets beträchtlich verkleinern; zugleich ist der elektrische Widerstand der Vakuumröhre mäßig.

8. Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Der Spalt des Hilfsspektroskops, welches die erste Zerlegung des Lichtes besorgte, wurde weit gemacht, um in dem Stufenspektroskop das Licht der beiden gelben Quecksilberlinien gleichzeitig zu erhalten. Die Stufen des Gitters wurden parallel zum Spalt des Hilfsspektroskops gestellt. Das auf den Spalt geworfene Bild der Vakuumröhre wurde nun so gewählt, daß nur Licht aus dem gleichförmigen Teile des Feldes zerlegt wurde. Durch einen passenden kleinen Schirm, der vor die photographische Platte gestellt wurde, konnte deren mittlerer Teil erst gegen magnetisch beeinflußtes Licht exponiert werden; danach wurden auf dem oberen und unteren Teile der Platte die unveränderten Linien aufgenommen. Die Aufnahmen bestätigten das im Abschnitt 5 gewonnene Ergebnis bezüglich der Verschiebung der Linie 5791 Å.-E. nach rot hin.

Was die Linie 5770 Å.-E. angeht, so ist die Größe und selbst die Existenz der Verschiebung einstweilen nicht ganz sicher. All diese Messungen habe ich indessen nicht weiter verfolgt, weil nach der Veröffentlichung des ersten Teiles dieser Arbeit[1]) und während meiner Messungen in der Nummer dieser Zeitschrift vom 1. April 1908 (9, 212) eine Mitteilung von Herrn Gmelin erschienen ist.

Herr Gmelin hat den vorliegenden Gegen-

1) Zeeman, Proc. Amsterdam, 30. Nov. 1907.

1) Zeeman, Proc. Amsterdam, 29. Febr. 1908.

stand unabhängig von meiner Arbeit und auf einem anderen Wege in Angriff genommen. Das außerordentlich große Auflösungsvermögen des von Herrn Gmelin benutzten Stufenspektroskops läßt anscheinend eine größere Genauigkeit der Messungen zu, als sie für mich erreichbar gewesen sein würde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß, soweit die vorliegenden Ergebnisse die Frage zu entscheiden vermögen, die Beobachtung der Asymmetrie in einer Richtung parallel zu den Kraftlinien [1]), durch die ich zuerst auf diese Untersuchung geführt worden bin, die ich aber mit einigem Vorbehalt mitgeteilt habe, richtig gewesen sein muß.

B. Beobachtungen nach der Methode von Fabry und Perot.

Das Verschiebungsgesetz der Mittelkomponente eines Tripletts in einem Magnetfelde.

9. Die Ergebnisse, welche ich mit dem Michelsonschen Stufenspektroskop erhalten habe, lieferten den bündigen Beweis dafür, daß die Mittellinie mancher Tripletts verschoben wird. Die Tatsache dieser Verschiebung wurde gleichzeitig mit meinen Beobachtungen von Gmelin [2]) und von Jack [3]) nachgewiesen. Gmelin gab zuerst das Gesetz der Verschiebung für die Quecksilberlinie 5791 Å.-E. an. Danach ist die Änderung der betrachteten Wellenlänge proportional dem Quadrate der Magnetfeldstärke.

Im zweiten Teile einer früheren Arbeit über die magnetische Auflösung von Spektrallinien und die Magnetfeldstärke habe ich Messungen über die asymmetrische Auflösung der Quecksilberlinie 5791 Å.-E. mitgeteilt [4]). Unter der Voraussetzung, daß die Asymmetrie der Auflösung ganz und gar auf der Verschiebung der Mittellinie nach der roten Seite hin beruht, würde man aus den mitgeteilten Zahlen schließen, daß die Verschiebung nahezu proportional mit der Feldstärke wächst. Diese Untersuchung wurde mit einem Rowlandschen Gitter ausgeführt, und ihr Hauptzweck bestand in dem Nachweis des Vorkommens asymmetrischer Auflösung. In dieser Hinsicht hatte die Untersuchung Erfolg; ich glaube aber jetzt, daß ich damals die Genauigkeit der äußerst schwierigen Messungen über den Betrag der Asymmetrie überschätzt habe. In Feldern von der Größenordnung 20000 Gauß beträgt die Asymmetrie 0,035 Å.-E., während das benutzte Rowlandsche Gitter in der von mir gewählten ersten Ordnung die Auflösung solcher Linien gestattet, deren Wellenlängendifferenz 0,12 Å.-E. beträgt. Bei den erwähnten Feldstärken haben wir es demnach mit einer Größe zu tun, die bereits viermal kleiner ist als die Grenze, die uns das Auflösungsvermögen setzt.

Nur weil wir es bei der Bestimmung der Asymmetrie mit einer Differenz zwischen zwei Größen zu tun haben, die oberhalb der durch das Auflösungsvermögen gegebenen Grenzen liegen, kann von Messung die Rede sein.

Wenn wir indessen die äußersten Grenzen der angewandten Methode erreichen, so treten Fehlerquellen in den Vordergrund, die zum Teil von der Art und Weise herrühren, in der wir die Entfernung zweier benachbarter Linien schätzen, zum Teil mit Eigentümlichkeiten der Bilderzeugung durch Gitter zusammenhängen, die noch nicht ganz klargelegt sind.

Daher ist es zweifellos vorzuziehen, bei weiteren Untersuchungen über die Verschiebung der Mittellinie eine Methode anzuwenden, welche ein höheres Auflösungsvermögen gewährleistet. Gmelin hat bei seiner Untersuchung ein Michelsonsches Stufengitter benutzt und hat anscheinend durch systematisches Vorgehen bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse, die dieses Instrument lieferte, gute Erfolge erzielt. Seine Ergebnisse besitzen daher einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und werden außerdem jetzt durch die Theorie gestützt, die Voigt [1]) zur Erklärung der großen asymmetrischen Auflösungen gegeben hat, eine Theorie, welche das Vorhandensein von Koppelungen zwischen den Elektronen annimmt.

10. Es schien mir indessen der Mühe wert, die Sache nach einer von dem Rowlandschen wie von dem Michelsonschen Apparat unabhängigen Methode zu untersuchen. Die Methode von Fabry und Perot erschien mir als die geeignetste. Der größere Teil der in diesem Paragraph mitgeteilten Messungen ist mit einem Etalon von 5 mm ausgeführt worden, das ich bereits bei einer früheren Gelegenheit benutzt hatte. Einige Bestimmungen wurden mit einem Etalon mit Distanzstücken aus *Invar* angestellt, wie dies Fabry und Perot vorgeschlagen haben, um die Temperaturabhängigkeit herabzumindern. Dieses Etalon war von Jobin für mich angefertigt worden.

Die Dicke der Luftschicht in diesem Etalon betrug nahezu 25 mm. Bei diesem Abstand und bei Verwendung des Lichtes der Quecksilberlinie 5790 Å.-E. im Magnetfelde nähert man sich schnell der Grenze der Methode. Die Genauigkeit der mit dem Etalon von 25 mm gewonnenen Ergebnisse ist daher in unserem Falle

1) Zeeman, New Observations etc., Proc. Amsterdam, 29 Febr. 1908, § 7; diese Zeitschr. **9**, 340, § 7.
2) Gmelin, diese Zeitschr. **9**, 212, 1908.
3) Jack, siehe Voigt, Magnetooptik, S. 178.
4) Zeeman, Proc. Amsterdam, Nov. 1907.

1) Voigt, Magnetooptik, S. 261.

kaum größer als die mit dem Apparat von 5 mm erreichbare.

Die Anordnung der Apparatur habe ich bei früherer Gelegenheit[1]) ausführlich genug beschrieben. Für den vorliegenden Zweck war es wünschenswert, ausschließlich die parallel zur magnetischen Kraft verlaufenden Schwingungen zu untersuchen. Deshalb wurde ein Kalkspatrhomboeder zwischen die Lichtquelle und die erste Linse eingeschaltet. Man erhält nun zwei Bilder der strahlenden Vakuumröhre dicht beieinander auf dem Etalon, von denen man das unerwünschte abschirmt. Es wurde eine Aufnahme mit erregtem Felde gemacht, und vor und nach dieser eine ohne Feld.

Außer dem inneren Ringe wurde immer auch der zweite Ring, in einigen Fällen auch noch der dritte und vierte gemessen und das Ergebnis für die Berechnung der Wellenlängen benutzt.

Die Formel für die Berechnung ist die von Fabry und Perot gegebene, die in unserem Falle noch merklich vereinfacht ist[2]).

In der nachstehenden Tabelle II teile ich die Ergebnisse für die Quecksilberlinie 5791 Å.-E. mit. Die erste Spalte enthält die Nummer des Versuches, die zweite die Bezeichnung des Spektrogramms; $\Delta\lambda_0$ ist die Wellenlängenänderung der mittleren Komponente. Die Feldstärken finden sich in der letzten Spalte. Ihre relativen Werte, die nur zur Aufstellung des Gesetzes, das die Verschiebung mit der Feldstärke verbindet, nötig sind, sind richtig. Diese Zahlen müssen für die Umrechnung auf Gauß um 1 bis 2 v. H. erhöht werden.

Tabelle II.

Versuchs-Nr.	Platten-Nr.	$\Delta\lambda_0$ in Å.-E.	H
1	208 c	0,0085	12 700
2	209 b	0,0088	12 700
3	211	0,0169	20 700
4	212 c	0,0074	13 950
5	214 c	0,0201	20 600
6	218 b	0,0367	28 250
7	218 d	0,0358	28 250
8	219 b	0,0360	28 250
9	220 b	0,0353	29 170
10	220 d	0,0406	29 780

Die Versuche 4 und 5 sind mit dem Etalon von 25 mm ausgeführt worden, die übrigen mit dem Apparate von 5 mm. In Fig. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die geringe Größe der Verschiebung geht aus der Bemerkung hervor, daß die äußeren Komponenten des Tripletts 5791 Å.-E. in einem Felde von 29 750 Gauß um 0,500 Å.-E. aus der ursprünglichen Lage verschoben sind. Die Ordinate 0,500 Å.-E. würde in der Figur eine Höhe von 75 cm einnehmen.

Die Ergebnisse 1, 2 und 4; 3 und 5; 6, 7, 8, 9, 10 wurden in der Weise vereinigt, daß ich einfach jedesmal jeder mittleren Verschiebung die mittlere Magnetfeldstärke zuordnete. Die drei auf diese Weise gewonnenen Hauptwerte sind in der Fig. 3 durch kleine Kreuze bezeichnet. Diese Punkte liegen mit dem Nullpunkt sehr annähernd auf einer Parabel.

Die Betrachtung der Figur oder eine einfache Rechnung läßt leicht erkennen, daß das quadratische Gesetz innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen betreffs der gemessenen Verschiebungen befolgt wird. Die Größe der Abweichung habe ich im Durchschnitt für jeden der zehn Punkte zu höchstens 0,002 bis 0,003 Å.-E. bestimmt.

Um zu zeigen, wie ich die Werte von $\Delta\lambda_0$ erhalten habe, will ich hier die Berechnung für einen Fall ausführlich mitteilen:

$$\lambda_m - \lambda_0 = \frac{\lambda_0}{8R^2}(x_0^2 - x_m^2),$$

$\lambda_0 = 5791$ Å.-E.,
$H = 12\,700$.
Etalon: $2d = 10$ mm,
$R = 120$ mm.
x_0, x_m = Ringdurchmesser in mm.

x_0 ist das Mittel aus zwei Durchmessern an Platten, die vor und nach x_m aufgenommen sind.

Erster Ring:

$x_0 = 3{,}662$ $\quad x_0^2 = 13{,}410$
$x_m = 3{,}640$ $\quad x_m^2 = 13{,}250$ $\quad 0{,}160$

Zweiter Ring:

$x_0 = 2{,}608$ $\quad x_0^2 = 6{,}802$
$x_m = 2{,}573$ $\quad x_m^2 = 6{,}620$ $\quad 0{,}182$ $\Big\}\ 0{,}171,$

$$\Delta\lambda_0 = \frac{0{,}171\ \lambda_0}{8R^2} = 0{,}0086 \text{ Å.-E.}$$

An dem Triplett der Quecksilberlinie 5770 Å.-E. konnte ich keine Verschiebung der Mittellinie finden. In einem Felde von 28 250 Einheiten erhielt ich mit dem Etalon von 5 mm die folgenden Werte für die Ringdurchmesser:

Erster Ring	Zweiter Ring	
2,199	3,409	ohne Feld
2,193	3,408	mit Feld
2,199	3,394	ohne Feld.

Die Mittellinie von 5770 Å.-E. bleibt somit innerhalb der Versuchsfehlergrenzen genau an der Stelle der unveränderten Linie.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 22. Februar 1909.)

1) Zeeman, diese Zeitschr. **9**, 209, 1908.
2) Diese Zeitschr. **9**, 209 und **9**, 340, 1908.

Über die Schwächung, welche ein System paralleler Glasplatten einer normal hindurchgehenden Lichtwelle erteilt.

Von Harald Lunelund.

Um eine Lichtwelle um einen geringen Betrag von genau angebbarer Größe zu schwächen, ist das bequemste Mittel die Einschaltung einer planparallelen Platte aus einer durchsichtigen Substanz oder eines Systems von solchen in ihren Weg. Die Schwächung wird dann nach den bekannten Fresnel-Neumannschen Formeln für die reflektierten und die gebrochenen Amplituden in einfacher Weise durch den Brechungsindex der Substanz ausgedrückt. Bei Anwendung dieser Methoden wird indessen (abgesehen von vollkommener Durchsichtigkeit) eine vollkommene Oberflächenpolitur vorausgesetzt, und es sind Anzeichen vorhanden, daß dergleichen in Wahrheit nicht erreichbar ist. In der Tat, wie sauber auch die Oberfläche gehalten wird, der Regel nach geht von ihr, wenn sie von sehr hellem Licht durchsetzt wird, eine merkliche diffuse Strahlung aus. Herr Prof. Voigt veranlaßte mich, zu untersuchen, ob diese Strahlung bei gewöhnlichem gutem Spiegelglas in einer merklichen Weise auf die durchgehende Intensität influiert, ob also gegen das oben genannte Mittel zur Erzielung genau bekannter Schwächungen von hier aus ein Bedenken zu erheben wäre. Die Resultate der bezüglichen Beobachtungen, welche in dem Göttinger physikalischen Institut durchgeführt sind, teile ich im folgenden mit.

Bekanntlich wird für eine Platte, wenn der einfallende Strahl die Intensität 1 hat und r und d die an der einzelnen Fläche reflektierte bzw. durchgehende Intensität bezeichnet, die reflektierte Gesamtintensität r_1 ausgedrückt durch

$$r_1 = r + d^2 r + d^2 r^3 + \cdots$$
$$= r + d^2 r(1 + r^2 + r^4 + \cdots) = r + \frac{d^2 r}{1 - r^2},$$

oder mit Rücksicht auf

$$r + d = 1$$

auch durch

$$r_1 = \frac{2r}{1 + r}.$$

Ebenso ergibt sich für die durchgehende Gesamtintensität

$$d_1 = d^2(1 + r^2 + r^4 + \cdots) = \frac{d^2}{1 - r^2} = \frac{1 - r}{1 + r}.$$

Für ein System von mehreren gleichen parallelen Platten erhält man die entsprechenden Formeln nach Fr. Neumann[1]) am einfachsten durch einen Schluß von n auf $n + 1$.

Es sei durch das System von n Platten von der einfallenden Intensität 1 der Betrag r_n reflektiert und d_n durchgelassen. Nach Hinzufügung der $n + 1$ten Platte ergibt sich für die reflektierte Gesamtintensität:

$$r_{n+1} = r_n + d_n^2 r_1(1 + r_1 r_n + r_1^2 r_n^2 + \cdots)$$
$$= r_n + \frac{d_n^2 r_1}{1 - r_1 r_n},$$

oder mit Rücksicht auf $r_n + d_n = 1$

$$r_{n+1} = r_n + \frac{r_1(1 - r_n)^2}{1 - r_1 r_n}. \qquad (1)$$

Für das gesamte durchgehende Licht folgt ähnlich

$$\left.\begin{aligned} d_{n+1} &= d_1 d_n(1 + r_1 r_n + r_1^2 r_n^2 + \cdots) \\ &= \frac{d_1 d_n}{1 - r_1 r_n} = \frac{(1 - r_1)(1 - r_n)}{1 - r_1 r_n} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Da r_1 und d_1 bereits bekannt sind, erhält man durch sukzessive Anwendung obiger Formeln leicht:

$$r_n = \frac{2nr}{1 + (2n - 1)r}; \quad d_n = \frac{1 - r}{1 + (2n - 1)r}.$$

Nun wollen wir auch die Absorption berücksichtigen. Es sei ε das Absorptionsvermögen einer einzelnen Platte. Setzen wir die Schwächung beim Durchgang durch eine Platte $1 - \varepsilon = \alpha$, so ergeben sich für die reflektierte bzw. durchgehende Gesamtintensität bei einer Platte folgende Ausdrücke:

$$r_1' = r + r d^2 \alpha^2 + r^3 d^2 \alpha^4 + \cdots$$
$$= r(1 + d^2 \alpha^2(1 + \alpha^2 r^2 + \alpha^4 r^4 + \cdots)$$
$$= r\left(1 + \frac{d^2 \alpha^2}{1 - \alpha^2 r^2}\right) = r\left(1 + \frac{\alpha^2(1 - r)^2}{1 - \alpha^2 r^2}\right),$$
$$d_1' = d^2 \alpha + d^2 r^2 \alpha^3 + d^2 r^4 \alpha^5 + \cdots$$
$$= d^2 \alpha(1 + r^2 \alpha^2 + r^4 \alpha^4 + \cdots)$$
$$= \frac{d^2 \alpha}{1 - \alpha^2 r^2} = \frac{\alpha(1 - r)^2}{1 - \alpha^2 r^2}.$$

Durch einen Schluß von n auf $n + 1$ Platten findet man wie oben:

$$\left.\begin{aligned} r_{n+1}' &= r_n' + d_n'^2 r_1'(1 + r_1' r_n' + r_1'^2 r_n'^2 + \cdots) \\ &= r_n' + \frac{d_n'^2 r_1'}{1 - r_1' r_n'}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} d_{n+1}' &= d_1' d_n'(1 + r_1' r_n' + r_1'^2 r_n'^2 + \cdots) \\ &= \frac{d_1' d_n'}{1 - r_1' r_n'}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Die experimentelle Prüfung dieser Formeln kann z. B. so ausgeführt werden, daß vor einer Lichtquelle eine gewisse Anzahl mittels Kanadabalsams zusammengekitteter und hierdurch auch optisch verbundener Glasplatten aufgestellt werden und vor einer anderen Lichtquelle dieselbe Anzahl ebensolcher einzelner (z. B. am Rande durch Stanniolstreifen getrennter) Platten. Die Intensitäten lassen sich dann mittels eines Photometers beobachten.

Hierbei wirken die n zusammengekitteten Platten wie eine einfache Platte von der n-fachen

1) Franz Neumann, Vorlesungen über theoretische Optik. 1885.

Absorption, wogegen das Licht bei den getrennten Platten durch die mehrmalige Reflexion geschwächt wird.

Gebe die Lampe 1 in der Entfernung a_1 die Intensität $\frac{J_1}{a_1^2}$ und die Lampe 2 in derselben Entfernung die Intensität $\frac{J_2}{a_1^2}$ und sei Gleichheit für die Entfernungen a_{10}, a_{20}, so gilt

$$\frac{J_1}{a_{10}^2} = \frac{J_2}{a_{20}^2}.$$

Nun seien die Schwächungen d_1 und d_2 eingeschaltet und Gleichheit der Intensitäten in den Entfernungen a_1, a_2, so gilt

$$\frac{J_1 d_1}{a_1^2} = \frac{J_2 d_2}{a_2^2},$$

daher

$$\frac{d_1 a_{10}^2}{a_1^2} = \frac{d_2 a_{20}^2}{a_2^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d_1}{d_2} = \frac{a_1^2}{a_{10}^2} \cdot \frac{a_{20}^2}{a_2^2}, \qquad (5)$$

woraus $d_1 : d_2$ berechnet werden kann.

Nach den Formeln (1) und (2) ergeben sich, wenn das Licht einerseits 2, 3, 4 ... gleiche zusammengekittete Platten, andererseits jedesmal ebenso viele getrennte Platten durchsetzt, folgende Ausdrücke für die Verhältnisse der durchgehenden Intensitäten $d_{kn} : d_n$, worin der Index k die verkitteten Platten angibt:

$$\begin{aligned} \frac{d_{k2}}{d_2} &= \frac{1+3r}{1+r}, \\ \frac{d_{k3}}{d_3} &= \frac{1+5r}{1+r}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{d_{kn}}{d_n} &= \frac{1+(2n-1)r}{1+r}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man aber die Absorption und vernachlässigt ε^2 und $r^3\varepsilon$ gegen 1, was gestattet ist, da ε sehr klein und r bei senkrechtem Einfall ungefähr $\frac{1}{25}$ ist, so geben die Formeln (3) u. (4)

$$\begin{aligned} \frac{d_{k2}'}{d_2'} &= \frac{1+3r}{1+r} + 8r^2\varepsilon, \\ \frac{d_{k3}'}{d_3'} &= \frac{1+5r}{1+r} + 32r^2\varepsilon, \\ \frac{d_{k4}'}{d_4'} &= \frac{1+7r}{1+r} + 80r^2\varepsilon, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{d_{kn}'}{d_n'} &= \frac{1+(2n-1)r}{1+r} + \frac{4n}{3}(n^2-1)r^2\varepsilon, \end{aligned} \qquad (6)$$

worin n die Anzahl der Platten bedeutet.

Für r gilt bei senkrecht einfallendem Licht $r = \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2$, worin n_0 den Brechungsindex des Glases bedeutet.

ε kann mittels des Photometers bestimmt werden.

Haben wir nämlich einerseits eine einzige Platte, andererseits einen aus n-Platten zusammengekitteten Satz, so ergibt sich aus der Formel (4)

$$\frac{d_1'}{d_{kn}'} = 1 + \frac{(n-1)\varepsilon(1+r^2)}{1-r^2}. \qquad (7)$$

Früher (Gleichung (5)) wurde abgeleitet

$$\frac{d_1}{d_{kn}} = \frac{a_1^2}{a_{10}^2} \cdot \frac{a_{20}^2}{a_2^2},$$

woraus, da das Verhältnis $d_1 : d_{kn}$ wenig von eins verschieden ist, d. h.

$$\begin{aligned} a_1 &= a_{10} + v \\ a_2 &= a_{20} - v, \end{aligned}$$

$$\frac{d_1'}{d_{kn}'} = \frac{\left(1+\frac{v}{a_{10}}\right)^2}{\left(1-\frac{v}{a_{20}}\right)^2} = 1 + 2v\left(\frac{1}{a_{10}} + \frac{1}{a_{20}}\right),$$

somit

$$\frac{d_1' - d_{kn}'}{d_{kn}'} = 2v\left(\frac{1}{a_{10}} + \frac{1}{a_{20}}\right).$$

Nach Formel (7) ist also direkt

$$\varepsilon \cdot (n-1)\frac{(1+r)^2}{1-r^2} = 2v\left(\frac{1}{a_{10}} + \frac{1}{a_{20}}\right).$$

Als mittlerer Brechungsindex wurde derjenige von *Na*-Licht angenommen und mittels des Totalreflektometers bestimmt. Es ergab sich $n = 1{,}516$.

Als Lichtquellen dienten im obigen Falle zwei hintereinander geschaltete Nernstlampen, die auf eine optische Bank in etwa 4 m Abstand aufgestellt waren.

Für ε wurde dann gemäß obiger Formel der Wert 0,0044 gefunden. Die Dicke einer Platte betrug 1,2 mm.

Die photometrischen Messungen bezogen sich auf die Verhältnisse der durchgehenden Intensitäten bei 6, 8, 10, 12, 14, 16 verkitteten bzw. getrennten Spiegelglasplatten. Bei jedem Versuche befand sich rechts und links vom Photometer dieselbe Anzahl von Platten.

Die unten angegebenen Werte von $\frac{d_{kn}'}{d_n'}$ usw. sind im allgemeinen die Mittel aus 8 Bestimmungen, bei 16 Platten jedoch nur aus 4 Bestimmungen. Für jede einzelne Bestimmung wurden 10 Einstellungen des Photometers gemacht und der Mittelwert genommen. Die Genauigkeit der einzelnen Photometereinstellung betrug $\pm$ 1 bis $\pm$ 2 mm, d. h. $\pm$ 0,004 bis $\pm$ 0,009.

Aus den beobachteten Werten $\frac{d_{kn}'}{d_n'}$ wurde durch Subtraktion von $\frac{4n}{3}(n^2-1)r^2\varepsilon$ gemäß Formel (6) der Wert für $\frac{d_{kn}}{d_n} = \frac{1+(2n-1)r}{1+r}$ erhalten. Zum Vergleich wurde der letztgenannte Wert auch direkt berechnet.

$\frac{d'_{kn}}{d'_n}$ beob.		$\frac{d_{kn}}{d_n}$ ber. aus $\frac{d'_{kn}}{d'_n}$	direkt berechn.	Diff.
$\frac{d'_{k6}}{d'_6}$ 1,4165	$\frac{d_{k6}}{d_6}$	1,4143	1,4041	+0,0102
$\frac{d'_{k8}}{d'_8}$ 1,5738	$\frac{d_{k8}}{d_8}$	1,5685	1,5656	+0,0029
$\frac{d'_{k10}}{d'_{10}}$ 1,7315	$\frac{d_{k10}}{d_{10}}$	1,7211	1,7272	−0,0061
$\frac{d'_{k12}}{d'_{12}}$ 1,9012	$\frac{d_{k12}}{d_{12}}$	1,8839	1,8888	−0,0055
$\frac{d'_{k14}}{d'_{14}}$ 2,0797	$\frac{d_{k14}}{d_{14}}$	2,0511	2,0504	+0,0007
$\frac{d'_{k16}}{d'_{16}}$ 2,2550	$\frac{d_{k16}}{d_{16}}$	2,2123	2,2119	+0,0004

Die Übereinstimmung zwischen der Beobachtung und der Berechnung ist außerordentlich gut, namentlich bei den letzten Zahlen, bei denen sich die durch Übung gesteigerte Sicherheit der Einstellung geltend macht. Die Untersuchung ergibt also, daß das Verfahren, reflektierende Platten zur Erzeugung einer im voraus bestimmbaren Abschwächung einer Lichtwelle zu benutzen, eine große Zuverlässigkeit besitzt.

Göttingen, im Februar 1909.

(Eingegangen 2. März 1909.)

Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.

(Erwiderung auf den Aufsatz des Herrn A. Einstein.)

Von W. Ritz.

Herr Einstein ist der Ansicht[1]), daß die von mir[2]) betonte Vielfältigkeit der Integrale der Differentialgleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = \varphi(x, y, z, t)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit) nicht besteht, wenigstens nicht in dem Sinne, daß die partikulären Integrale

$$f_1 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x' y' z' t - \frac{r}{c}\right)}{r} dx'\, dy'\, dz'$$

$$f_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x' y' z' t + \frac{r}{c}\right)}{r} dx'\, dy'\, dz',$$

endlich

$$f_3 = a_1 f_1 + a_2 f_2 \qquad (a_1 + a_2 = 1)$$

nicht denselben Vorgängen entsprechen. Vielmehr komme der erste Ansatz darauf hinaus, daß man das Feld in $(xyzt)$ berechne aus gewissen früheren Zuständen, der zweite aus späteren, so daß die Wahl zwischen f_1 und f_2 die Art der Berechnung, nicht das Wesen des Vorgangs berühre. Diese Ansicht ist durchaus unhaltbar. Wenn auf einem Körper A zur Zeit t ein mit Strahlung verbundener, sehr kurze Zeit dauernder Vorgang stattfindet, so wird auf die Elektronen eines in größerer Entfernung r befindlichen Körpers B bei der Annahme von f_1 ein Impuls wirken zur Zeit $t + \frac{r}{c}$; bei der Annahme von f_2 ein solcher zur Zeit $t - \frac{r}{c}$ (bevor der Vorgang auf A stattgefunden hat!); bei Annahme von f_3 dagegen ergeben sich für B zwei Impulse, zu den Zeiten $t - \frac{r}{c}$ und $t + \frac{r}{c}$. Der letztere Vorgang ist also wesentlich verschieden von den beiden anderen, und auch diese sind in allgemeineren Fällen durch Umkehrung des Vorzeichens der Zeit nicht miteinander zur Deckung zu bringen. Um eine andere Art der Berechnung handelt es sich hier nicht, sondern um einen ganz anderen Vorgang.

Bei einem endlich begrenzten Raume, meint ferner Herr Einstein, könne man sowohl die Vorgänge durch f_1 wie durch f_2 darstellen. Dem ist nicht so. Nach bekannten Sätzen kommt zu dem über die elektrischen Dichten oder Strömungen erstreckten Integral (f_1 oder f_2) ein Oberflächenintegral hinzu, welches von denselben nicht abhängt. In dieser Form kann man sowohl frühere Zeiten als auch spätere Zeiten zur Berechnung des Feldes heranziehen. Aber die Lorentzsche Annahme besteht eben darin, daß bei der Anwendung von f_1 und Voraussetzung großer Räume das Oberflächenintegral wegfällt, woraus folgt, daß es dann bei Anwendung von f_2 bei demselben Vorgang im allgemeinen nicht verschwindet.

Aber neben diesen Integralen f_1, f_2, f_3 bestehen noch eine unendliche Anzahl anderer, und es ist ganz unstatthaft, zunächst überhaupt, wie Herr Einstein es tut, von emittierten und absorbierten Feldern zu reden. Wäre es erst gelungen, aus dieser Mannigfaltigkeit von Lösungen durch irgendeine neue Annahme f_1, f_2 und f_3 als allein in Betracht kommend herauszuschälen, so ist es nicht mehr schwer, durch Bedingungen über die Richtung des Strahlungsvektors im Unendlichen, f_1 als einziges Integral zu bestimmen. Es handelt sich aber hier um eine viel schwierigere Frage,

1) Diese Zeitschr. **10**, 185, 1909.
2) Diese Zeitschr. **9**, 903, 1908.

und alles was bisher zu ihrer Lösung beigebracht wurde, muß als unhaltbar zurückgewiesen werden, wie ich an anderer Stelle [1]) eingehend erörtert habe.

Herr Einstein wirft ferner der mit retardierten Kräften operierenden Theorie vor, sie könne den Zustand (Energie und Bewegungsgröße) eines Systems nur unter Hinzuziehung früherer Zustände des Systems beschreiben, während die partiellen Differentialgleichungen den Momentanzustand geben. Aber die Frage ist, ob dieser Momentanzustand mit den Formeln der retardierten Potentiale übereinstimmt oder nicht. Im ersteren Falle sagt die eine Darstellung tatsächlich genau dasselbe aus wie die andere, in etwas abweichender Form; im zweiten Fall dagegen ist der Vorgang ein solcher, der tatsächlich nie beobachtet wurde. Ist es gelungen, die Tatsache, daß eine Lösung, die sich nicht aus den retardierten Potentialen ableiten läßt, nie beobachtet wurde, in voller Allgemeinheit vermittelst annehmbarer Zusatzhypothesen aus den partiellen Differentialgleichungen streng abzuleiten, so wird die Schwierigkeit behoben sein. Bis dahin erblicke ich vielmehr in der Tatsache, daß die retardierten Kräfte die einzigen wahren Integrale der Gleichungen sind [(gegen den kalten Weltraum)], und daß in großer Entfernung infolgedessen die Energie stets nach außen hin oder wenigstens nie nach innen strömt, die Wurzel der Irreversibilität und des zweiten Hauptsatzes. Daß man durch Ersatz des Bildes „Äther" durch gewisse energetische Vorstellungen die besprochenen und manche anderen Schwierigkeiten vermeiden kann, soll an dieser Stelle nicht ausgeführt werden.

Ich muß daher meinen Schluß aufrecht erhalten, daß, solange man zu f_1 noch irgendein willkürliches Integral der Differentialgleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{t^2} - \Delta f = 0$$

hinzufügen darf, notwendig (auch wenn man auf beschränkte Räume und vollkommene Spiegel verzichtet) eine der Erfahrung widersprechende Strahlungsformel nach der Methode Jeans-Lorentz sich ergeben wird; daß aber bei Voraussetzung retardierter Potentiale jene Methode deswegen unzulässig ist, weil sie mit einer unendlichen Anzahl Elektronen (und einem vollkommenen Spiegel) operiert.

1) W. Ritz, Annales de chim. et de phys. février 1908.

Göttingen, Februar 1909.

(Eingegangen 24. Februar 1909.)

Experimenteller Nachweis der Abhängigkeit der Schwingungsdauer eines Pendels von der Beschleunigung [1]).

Von Otto Krüger.

Das Machsche Pendel, das durch ein Gelenk aus seiner Schwingungsebene herausgedreht werden kann, zeigt in einfachster Weise die Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der vertikalen Richtung. Die von der Theorie geforderte Abhängigkeit von der Beschleunigung läßt sich damit aber nicht nachweisen. Um diesen Nachweis zu führen, habe ich folgenden Apparat gebaut.

An dem einen Ende des Fadens, der auf dem Laufrade einer Atwoodschen Fallmaschine läuft, hängt ein Messingwagen, an dem das Pendel, eine Messingstange mit einer Bleikugel, hängt. Eine Schraube an der mit Schraubenwindungen versehenen Stange ermöglicht es, die Länge des Pendels beliebig zu verändern. An dem anderen Ende des Fadens hängt ein mit dem Pendelapparat auf der Wagschale genau ausgeglichenes Gegengewicht, so daß Gleichgewicht herrscht. Brächten wir das Pendel jetzt zum Schwingen, so würde es auf den Wagen Seitenkräfte ausüben, die ihn zum Mitschwingen veranlassen würden, wodurch natürlich die Schwingungszeit des Pendels verändert würde [2]). Es muß also das Mitschwingen des Wagens verhindert werden. Zu diesem Zwecke sind an der Fallmaschine zwei vertikale, straff gespannte Messingdrähte angebracht, deren Entfernung voneinander gleich der Breite des Wagens ist. In diesen Drähten läuft der Wagen,

1) Mitteilungen aus den Demonstrationsübungen von Prof. Schreber, Greifswald.

2) Vergl. Dinglers Polytechnisches Journal, Bd. 323, Heft 6. Prof. Schreber, Beanspruchung des Glockenturmes durch die Seitenkräfte der schwingenden Glocke.

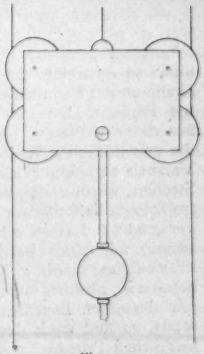


Fig. 1.

Fig. 3.

der zu diesem Zwecke mit zwei drehbaren, genuteten Messingrollen versehen ist (Fig. 1).

Um dem Pendel nun eine gewünschte Eigenbeschleunigung zu geben, wird entweder der Wagen oder das Gegengewicht mit einem bestimmten Gewicht belastet, das das Pendel entweder nach unten oder nach oben treibt. Um den Stoß beim Anschlagen an das obere oder untere Ende der Fallmaschine möglichst zu mildern, läuft der Wagen oben in eine aus zwei starken Stahlfedern von der Form) (bestehende Bremsvorrichtung, während beim Hinunterfallen eine zu diesem Zwecke an dem Gegengewicht angebrachte große Schraubenfeder das Bremsen besorgt.

Um nun die Schwingungszeiten des Pendels bei verschiedener Beschleunigung zu vergleichen, müssen wir die Bewegungen desselben fixieren. Zu diesem Zwecke lassen wir das Pendel seine Bewegungen selber aufzeichnen. Die Bleikugel ist deshalb mit einem Pinsel versehen, dem durch eine Kapillare fortwährend Tinte zugeführt wird (Fig. 2). Steigt oder fällt das Pendel

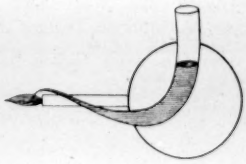


Fig. 2.

nun, so schreibt der Pinsel an einem an der Fallmaschine befestigten Papierstreifen eine Kurve auf, aus deren Größenverhältnissen wir die erforderlichen Werte für unsern Versuch entnehmen können. (Als Streifen wurden die in den Kontrollkassen befindlichen Papierrollen verwendet.) Lassen wir das Pendel einmal mit einer bestimmten Beschleunigung a, die in Sekunden zu messen ist, abwärts laufen und dann mit derselben Beschleunigung aufwärts, so sind nach dem d'Alembertschen Prinzip

$$T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g-a}} \quad \text{und} \quad T_2 = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g+a}}$$

die beiden betreffenden Formeln für die Schwingungszeit. Es ist also

$$\frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{g+a}{g-a} = 1 + 2\frac{a}{g}.$$

Dieses Verhältnis können wir nun aus der Gestalt der Kurven experimentell berechnen.

Die Kurven, die wir erhalten, haben die Form wie in Fig. 3 (eine Aufwärts- und eine Abwärtsbewegung). Numerieren wir die Maxima der Kurve fortlaufend rechts und links, so stellt uns der Abstand von zwei aufeinander folgenden geraden oder ungeraden Zahlen die Weglänge dar, die das Pendel zwischen zwei aufeinander folgenden Zeiteinheiten zurückgelegt hat. Diese Zeiteinheit ist aber, wie ersichtlich, die Schwingungszeit des Pendels. Nun verhalten sich solche aufeinander folgenden Weglängen nach den Fallgesetzen wie die ungeraden Zahlen. Dividieren wir nun $(s_2 - s_0)$, $(s_4 - s_2)$ usw. (wo s_n der Abstand des $n$ten Maximums vom Anfang bedeute) durch die ungeraden oder auch $(s_3 - s_1)$, $(s_5 - s_3)$ usw. durch die geraden Zahlen, so müssen wir stets dieselbe Zahl bekommen nämlich $\frac{a_1}{2}$ bzw. $\frac{a_2}{2}$ wo a_1 der Wert der Fallbeschleunigung gemessen mit der Zeiteinheit T_1 und a_2 derselbe Wert gemessen mit T_2 ist. Es ist also

$$s = \frac{a_1}{2} n_1^2 = \frac{a_2}{2} n_2^2 = \frac{a}{2} n^2,$$

wo n_1 die Anzahl der Zeiteinheiten T_1, n_2 die von T_2 und n die Zahl der Sekunden ist. Demnach

$$a_1 : a_2 = n_2^2 : n_1^2.$$

Nun ist aber $n_1 T_1 = n_2 T_2 = n$. Also

$$\frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{n_2^2}{n_1^2} = \frac{a_1}{a_2}.$$

Wir finden also durch Messung bei unserm Versuch ebenfalls das Verhältnis $\frac{T_1^2}{T_2^2}$.

Beispiel.

Benutzt wird ein Übergewicht von 50 gr, das dem Apparat eine Beschleunigung von 25,5 cm/sec² nach oben und nach unten erteilt, was mit Hilfe einer Stechuhr beobachtet wurde. Es ist also:

$$\frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{981 + 25{,}5}{981 - 25{,}5} = 1{,}053.$$

Aus den Kurven lasen wir die in folgender Tabelle gegebenen Werte ab, wenn

n die Zahl der Pendelschwingungen,
s_n der zugehörigen Fallstrecke und zwar

$s_n \downarrow$ Bewegung abwärts,
$s_n \uparrow$ Bewegung aufwärts,

$\frac{a_1}{2}$ bzw. $\frac{a_2}{2}$ die nach der Formel

$$\frac{s_n - s_{n-2}}{n} = \frac{a_1}{2}$$

berechnete Beschleunigung ist.

1. Beobachtung.

n	$s_n \downarrow$	$\frac{a_1}{2}$	$s_n \uparrow$	$\frac{a_2}{2}$
1	3,7	—	3,4	—
2	6,7	3,35	6,8	3,40
3	9,9	3,30	9,9	3,30
4	13,3	3,33	12,9	3,22
5	17,4	3,48	16,2	3,24
6	21,3	3,55	19,4	3,23
7	23,9	3,41	22,1	3,16
8	27,0	3,38	26,9	3,36
9	31,6	3,51	29,8	3,31
10	35,8	3,58	32,8	3,28
11	38,6	3,51	37,2	3,38
12	43,6	3,63	38,5	3,21
13	45,3	3,48	42,9	3,30
14	47,4	3,39	46,1	3,30

2. Beobachtung.

n	$s_n \downarrow$	$\frac{a_1}{2}$	$s_n \uparrow$	$\frac{a_2}{2}$
1	3,6	—	3,4	—
2	6,6	3,30	6,6	3,30
3	10,0	3,33	9,6	3,20
4	13,5	3,38	12,7	3,18
5	16,9	3,38	16,0	3,20
6	21,0	3,50	19,1	3,18
7	24,4	3,49	22,4	3,20
8	26,7	3,34	25,8	3,23
9	30,8	3,42	29,0	3,22
10	35,5	3,55	33,0	3,30
11	38,7	3,52	35,7	3,25
12	42,1	3,51	38,8	3,23
13	45,2	3,48	42,7	3,28
14	46,9	3,35	46,6	3,33

Das Mittel aus $\frac{a_1}{2}$ in der ersten Beobachtung ist 3,641, das von $\frac{a_2}{2} = 3{,}284$, also

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{3{,}461}{3{,}284} = 1{,}054.$$

Aus der zweiten Beobachtung ergibt sich

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{3{,}420}{3{,}239} = 1{,}056.$$

Das Mittel aus beiden beträgt 1,055. Die Abweichung von dem theoretisch berechneten Wert ist also 2 ‰. Die kleinen Fehlerquellen erklären sich daraus, daß die Reibung bei dem Apparat nicht konstant ist, sondern im allgemeinen mit der Beschleunigung wächst.

(Eingegangen 6. Februar 1909.)

Mitteilungen aus dem physikalisch-mechanischen Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn in München.

No. 8[1]). M. Edelmann jun., Photographischer Registrierapparat für physikalische Zwecke mit variabler Registrierlänge und Geschwindigkeit.

Bei sehr vielen physikalischen Arbeiten, z. B. bei solchen mit Saitengalvanometern, Saitenelektrometern, Oszillographen, Stimmgabeln etc. hat sich das Bedürfnis herausgestellt, eventuell längere Zeit ununterbrochen oder auch mit Unterbrechung unabhängig von jedem Laden des Registrierapparates mit lichtempfindlichem Materiale möglichst rasch hintereinander registrieren zu können. Während nun die bisherigen Apparate immer mit einer ganz bestimmten und meist nach oben und unten begrenzten Länge des Registriermaterials arbeiteten, ist der neue Apparat imstande, 75 m Papier oder Film aufzunehmen; die Registrierung selbst kann in jedem beliebigen Momente begonnen und unterbrochen werden. Ein ganz eminenter Vorteil aber gegenüber anderen Apparaten ist, daß man nicht nach jeder Aufnahme Papier einzuziehen braucht, sondern ohne weiteres eine Aufnahme nach der anderen machen kann, wobei jede Aufnahme durch eine Ziffer in unten angegebener Weise bezeichnet wird.

Beschreibung des Apparates.

Wie Abbildung 1 zeigt, baut sich der Apparat auf einem festen vierfüßigen Tisch T aus Eichenholz auf. Soll der Apparat verschiedenen Zwecken dienen, dann empfiehlt sich, den Spalt in seiner Höhenlage variabel zu machen. Dies wird gemäß Figur 1 mit Kurbel K, Trieb und Zahnstange bewerkstelligt. Häufig wird man es jedoch mit einer gegebenen Höhenlage des Galvanometers etc. zu tun haben bezw. dieselbe nach der Höhe des Registrierspaltes einrichten können, wodurch die Höhenverstellung am Registrierapparat in Wegfall kommt und derselbe infolgedessen etwas einfacher wird. Das Instrument steht auf drei Kugelrollen und wird an seinem definitiven Platze durch die Vorrichtung A bei Abwärtsbewegung des Hebels h fixiert. Auf der unteren Platte ist der Elektromotor mit Filzunterlage montiert. Vorgelege V des Motors mit Stufenscheibe s_1 besorgt den Antrieb des Apparates. Die Papier- bezw. Registriergeschwindigkeit kann vermittels der Stufenscheiben s_1, s_2, s_3 u. s_4, sowie dem Regulierwiderstande R des Motors innerhalb sehr weiter Grenzen (z. B. von ca. 12—3000 Millimeter pro Sekunde) variiert werden. Bei Anbringung anderer Stufenscheiben läßt sich natürlich auch jedes andere Tempo herstellen.

1) No. 7: diese Zeitschr. 7, 510, 1906.

Um die Schnüre leicht wechseln bezw. nach dem Wechseln ihrer Lage auf den jeweiligen Stufenscheiben bequem wieder spannen zu können, ist der Elektromotor in seiner Höhenlage verstellbar und durch Schraube M festzuklemmen, während s_2 und s_3 mit ihrem Lager um einen Punkt halbkreisförmig drehbar und durch Kreissektor N und Schraube O festzu-

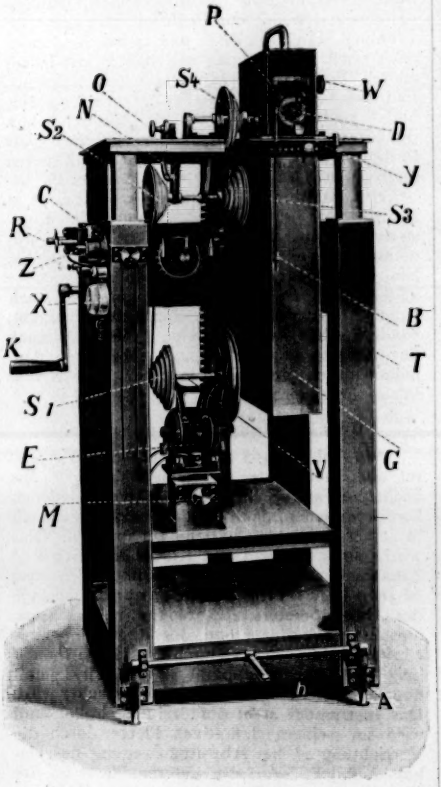


Fig. 1.

stellen sind. Von s_4 aus wird das Papier angetrieben unter Zwischenschaltung einer leicht ausrückbaren Kupplung. Man kann behufs Einziehens einer neuen Papierrolle den ganzen Papierkasten P vom Tische entfernen und in die Dunkelkammer verbringen.

Fig. 2 zeigt diesen Papierkasten im Durchschnitt und sei zunächst erklärt. Lichtdicht abgeschlossen im Kasten T, dessen oberer, vorderer und hinterer Deckel nach Entfernung einer kleinen Randerierschraube herausgezogen werden können, sitzt auf einer dicken Achse O zwischen abnehmbaren Messingscheiben die lichtempfindliche Papierrolle selbst. Damit sich das Papier nicht von selbst aufrollen kann und andererseits dasselbe bei seinem ganzen Wege durch den Apparat immer straff gespannt bleibt, drückt von unten her eine Feder S auf seine oberste Lage. Die Rolle $\mathfrak{F}$ nun, welche mit Gummi belegt ist, wird von der Stufenscheibe s_4 (Fig. 1) angetrieben, während eine andere Rolle H durch Zug der Feder N das Papier während der Registrierung an dieselbe herandrückt, so daß es bei Drehung von $\mathfrak{F}$ weiter befördert wird. Nach dem Ablaufen von O geht das Papier über eine Rolle L, durch eine Papierführung M, über eine weitere Rolle K. Vor der Papierführung M sitzt ein Verschluß, vor diesem der Spalt C, vor diesem eine Zylinderlinse B und endlich vor dieser eine Glasteilung A mit vertikalen Strichen, welches die Längslinien auf der Kurve schreibt. Über dem Spalte ist eine weiße Zelluloidskala angebracht, auf welcher man vor der Aufnahme das registrierende Licht- oder Schattenbild beobachtet und scharf einstellt. Zur Zeitmarkierung dient meist ein Chronometer nach Jaquet mit Fünftelsekunden-Markierung, eine Stimmgabel oder sonst ein Zeitsignal. Außen am Kasten T befindet sich, in Figur 1 bei W sichtbar, eine randerierte Schraube mit Zeiger. Dieser weist auf einem weißen Zelluloidsegment auf die Bezeichnungen „Ruhe" oder „Lauf". Will man registrieren, dann dreht man dieses Randerier W auf „Lauf", das Papier fängt an zu laufen und der Verschluß öffnet sich. Das exponierte Papier läuft in einen großen lichtdichten Blechkasten G, kann je nach Belieben mit dem Messer E abgeschnitten werden, während der Kasten G dann durch den Schieber F abgeschlossen wird. Der Kasten G kann nach Herausdrehen der Lamelle V aus dem Apparate herausgezogen und in die Dunkelkammer verbracht werden. Zur ziffernmäßigen Bezeichnung dient ein Momentverschluß D, vor dem zwei transparente Zelluloidscheiben mit den Ziffern 0—9 drehbar eingestellt werden können; der Verschluß wird durch den Bowdenzug B ausgelöst.

Anleitung zum Einziehen des Papiers.

Die Firma G. Schäuffelensche Papierfabrik in Heilbronn am Neckar (Württemberg) liefert die Papierrollen aus ihrem vorzüglichen und hochempfindlichen Negativpapier passend zugeschnitten. Man zieht nach Lösung von zwei Knebelschrauben und Herausdrehen der Lamelle den Papierkasten P aus dem Apparate heraus. Dabei ist zu beachten, daß die an

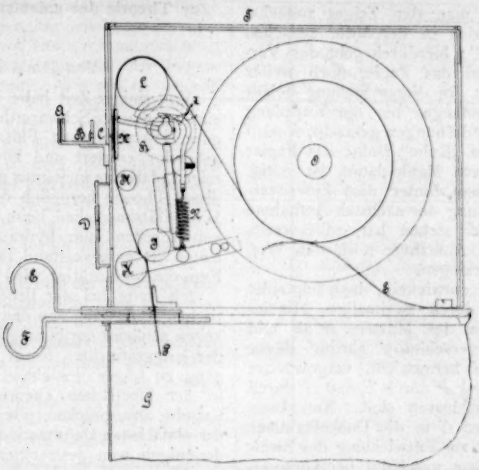


Fig. 2.

s_1 sitzende Kupplung so steht, daß dies möglich ist. Nach Lösung einer kleinen Randerierschraube an der Hinterseite von P kann man den oberen und hinteren, sodann auch den vorderen Schieber mit Spalt, Zylinderlinse, Verschluß etc. ohne weiteres herausziehen. Löst man eine seitliche, mit Randerier versehene Spitzenschraube, so kann die Rolle O (Figur 2) an den Flanschen herausgehoben werden. Nun entfernt man eine dieser Flanschen und schiebt die Papierrolle auf. Hierbei ist zu beachten, daß dieselbe möglichst gut paßt, was man entweder durch Herausnahme von Papier aus der Rolle oder durch Aufwickeln von solchem auf die Achse erreicht. Sodann steckt man die abgenommenen Flanschen wieder auf und senkt die Rolle in den Kasten, sie mit oben genannter Randerier-Spitzenschraube zwischen die Spitzen lagernd. Das Papier muß sich, wie in Figur 2 ersichtlich, von unten nach oben abwickeln. Nun fädelt man das Papier ein, indem man es über Rolle L legt, durch M hindurchzieht, über K legt und zwischen H und $\mathcal{Y}$ verbringt; durch Drehen an der Kupplung außen am Kasten befördert man es, nach Stellen des bekannten Zeigers auf „Lauf", soweit vorwärts, bis es unten ein wenig vorsieht; sodann schneidet man das vorstehende Stückchen Papier mit dem Messer E ab, stellt den Zeiger auf „Ruhe", schiebt die Deckel wieder ein und befestigt sie mit einer kleinen Randerierschraube. Nach Einschieben des Papierkastens P in den Apparat, wobei zu beachten ist, daß die Kupplung richtig eingefügt wird, ist derselbe geladen und gebrauchsfertig.

Anleitung zum Registrieren.

Ist der Apparat geladen, so kann man, vorausgesetzt, daß der Zeiger auf „Ruhe" steht, den Elektromotor nach Einschaltung des Stromschlüssels Z (Figur 1) ohne weiteres laufen lassen. Durch Probeaufnahmen mit irgendeinem Zeitschreiber (Jaquet, Stimmgabel, Metronom etc.) reguliert man sich das gewünschte Tempo durch Veränderung der Riemen auf den Stufenscheiben s_1, s_2, s_3 und s_4 sowie den Regulierwiderstand R ein.

Man vergesse niemals, bevor man das Papier in Bewegung setzt, das Messer E und den Schieber F (Figur 2) herauszuziehen, da sonst mit absoluter Sicherheit das Papier in Unordnung gerät. Hat man es aber vergessen, dann muß der Papierkasten nach Einschieben des Messers in die Dunkelkammer verbracht, geöffnet und nachgesehen werden, ob alles in Ordnung ist.

Bevor man also registriert, ziehe man immer erst E und F heraus. Dann kennzeichnet man die Aufnahme mittels Ziffern durch Auslösen des Momentverschlusses D am Bowdenzuge B, worauf man sofort die Scheibe der Einer um eine Ziffer weiterdreht. Dreht man jetzt das Randerier W und damit den Zeiger auf „Lauf", dann drückt Rolle HX das Papier auf Gummirolle $\mathcal{Y}$ (Figur 2) und das Papier wird mitgenommen. Gleichzeitig öffnet sich der Verschluß hinter dem Spalte. Hat man genügend re-

gistriert, so dreht man den Zeiger zunächst nur auf den Teilstrich in der Mitte zwischen „Lauf" und „Ruhe"; hierdurch geht der Verschluß zu, während das Papier noch weiter mitgenommen wird. In dieser Stellung beläßt man den Zeiger solange, bis die Kupplung mindestens zwei Umdrehungen gemacht, worauf man den Zeiger auf „Ruhe" stellt; das Papier steht stille. Letztere Manipulation ist nötig, einesteils, damit man hinter dem Ziffernverschluß zur Bezeichnung der nächsten Aufnahme unexponiertes Papier stehen hat, andererseits muß die gemachte Aufnahme noch den Weg von M bis E zurücklegen.

Will man sofort entwickeln, dann schneidet man den Streifen durch zweimaliges Hinein- und Herausschieben des Messers E ab und schiebt den Kastenverschluß F hinein. Bevor man den Kasten G herauszieht, vergewissere man sich immer, daß P durch E und G durch F lichtdicht abgeschlossen sind. Nun kann man den Blechkasten G in die Dunkelkammer verbringen und dort zur Entwicklung des Streifens schreiten. Diese geschieht bei kürzeren Aufnahmen wie bei gewöhnlichen Filmaufnahmen mittels Durchziehen des Streifens durch den Entwickler; bei langen Aufnahmen wickelt man die Streifen unter Verwendung größerer Entwicklerschalen auf einen Rahmen von verzinktem Eisendraht oder Holz und verfährt wie bei Entwicklung von Kinematographen-Films.

Zum Schlusse wäre noch folgendes anzufügen: Die Höhenlage bei den mit Kurbel, Trieb- und Zahnstange verstellbaren Apparaten wird mit zwei Klemmschrauben wie C fixiert. Der Stromanschluß erfolgt durch eine Dose X mit Steckkontakt.

Die Lederriemchen der Transmission müssen exakt aneinander gesetzt werden, um Störungen im gleichmäßigen Registrieren zu vermeiden. Man schneide die beiden Enden glatt zu, durchloche sie ungefähr $1\frac{1}{2}$—2 mm vom Rande mit einer Stopfnadel und verbinde sie dann durch dünnen Kupferdraht, nachdem man die beiden Stoßflächen aneinander gebracht hat.

Selbstverständlich können im Apparate ohne weiteres an Stelle der Papierrollen auch Filmrollen werwendet werden, wie derselbe auch für verschiedene Papier- bezw. Filmbreiten behufs Registrierung sehr großer Ausschläge oder mehrerer Kurven nebeneinander eingerichtet werden kann. Angefertigt wurde derselbe bisher für 6, 10 und 12 cm Streifenbreite.

München, 5. März 1909.

(Eingegangen 5. März 1909.)

Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten.

II.

Von Emil Bose.

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle[1]) eine sogenannte Schwarmtheorie der anisotropen oder kristallinischen Flüssigkeiten etwas eingehender erörtert und konnte bald nachher[2]) zeigen, daß eine im voraus gezogene Konsequenz dieser Theorie bezüglich der Verringerung der Viskositätsanomalien beim Übergang vom Poiseuilleschen zum hydraulischen oder turbulenten Strömungszustand in der Tat durch das Experiment bestätigt wird[3]).

Ich hatte bei der Erörterung meiner kinetischen Auffassung von den anisotropen Flüssigkeiten zunächst nur in möglichst einfacher Weise der langgestreckten Form der Moleküle Rechnung zu tragen gesucht. Da man gewöhnlich in der kinetischen Theorie die Molekeln als Kugeln anzusprechen pflegt, so hatte ich zu der einfachsten Deformation der Kugel, nämlich derjenigen zum gestreckten Rotationsellipsoid, gegriffen und es hatte sich gezeigt, daß diese einfachste Annahme zusammen mit dem „Schwarm"-begriff zur Erklärung einer Reihe von typischen Eigenschaften sich als ausreichend erwies. Es fanden so das Trüberscheinen größerer Mengen, die Doppelbrechung kleinster Tröpfchen und dünnster Schichten, die Volumänderungen sowie insbesondere die auffallende Möglichkeit der Viskositätsabnahme beim Klärungspunkt ihre Veranschaulichung.

Wer jedoch die komplizierten Formeln für die chemische Konstitution der anisotrop-flüssigen Substanzen kennt (vergl. z. B. S. 236), der wird ohne weiteres zuzugeben bereit sein, daß die kinetische Vorstellung durch Rotationsellipsoide jedenfalls nur eine ganz rohe erste Annäherung darstellen kann. Es wird demnach nur die Fragestellung gelten können, wie weit man mit dieser Annahme bei der Durchführung der Theorie gelangen wird, und wann sich zur weiteren Ausgestaltung derselben gebieterisch das Aufgeben des Rotationsellipsoides und die Einführung z. B. des dreiachsigen Ellipsoids oder einer anderen einfachen Hilfsvorstellung von den langgestreckten Molekeln der anisotropen Flüssigkeiten als notwendig erweisen wird.

1) Diese Zeitschr. **9**, 708, 1908.
2) Diese Zeitschr. **10**, 32, 1909.
3) Es sei mir gestattet, hier zugleich auf die nachstehende Arbeit von Herrn Dr. Fr. A. Willers hinzuweisen, aus welcher hervorgeht, daß die bezüglich der Viskositätsanomalien bestehende Analogie zwischen den Emulsionen und anisotropen Flüssigkeiten auch im hydraulischen Strömungszustande erhalten bleibt, so daß eine eigentliche Verwertung meines Befundes zur Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien nicht möglich ist. Auch bei den isotropen Flüssigkeiten ergeben sich, wie eine demnächst erscheinende Arbeit des Herrn Rauert zeigt, sehr eigenartige Resultate beim Studium des hydraulischen Strömungszustandes.

Die Erörterung insbesondere dieser Frage sowie der Beziehungen der anisotrop-flüssigen Zustände zu den beim Erstarren entstehenden festen Kristallen sollen Gegenstand der folgenden Betrachtungen sein. Wir wollen deshalb von jetzt ab nicht nur die Substanzen mit der anormalen Dünnflüssigkeit im anisotropen Zustande betrachten, auf die ich mich bisher in meinen Ausführungen stets beschränkt hatte, sondern den Kreis der betrachteten Stoffe möglichst erweitern und insbesondere auch Substanzen mit mehr als einer anisotrop-flüssigen Modifikation möglichst ins Bereich unserer Überlegungen ziehen.

Zunächst ein paar Worte zur Systematik der anisotrop-flüssigen Substanzen. Die Einteilung in Substanzen mit einer und mehreren anisotrop-flüssigen Modifikationen bedarf keiner weiteren Erörterung, dagegen ist innerhalb dieser Gruppen eine Scheidung in zwei typische Klassen wünschenswert.

Zur Systematik der anisotropen Flüssigkeiten.

Gewöhnlich werden die anisotrop-flüssigen Substanzen nach der Größe ihrer inneren Reibung in zwei Gattungen eingeteilt. So scheidet z. B. Schenck dieselben in „flüssige" und „fließende" (Kristalle). Ein solcher nur gradueller Unterschied ist natürlich stets sehr willkürlich, da der Grenzwert der Viskosität, der beide Gattungen scheidet, nach Belieben gewählt werden kann. Besser erscheint es mir daher, die anisotropen Flüssigkeiten nach ihrer Viskositätsanomalie einzuteilen, wodurch sich eine scharfe Grenze eindeutig festlegen läßt. Die eine Kategorie von Substanzen zeigt beim Unterschreiten des Übergangspunktes vom isotropen zum anisotropen Zustande eine Verminderung der Viskosität (Kurvenform *A*, Fig. 1), die andere ein Anwachsen derselben (Kurvenform *B*, Fig. 1). In diesem Falle würde dem Übergange zwischen beiden Kategorien gerade eine Substanz entsprechen, welche gar keine Anomalie bezüglich der inneren Reibung beim Übergang vom isotropen in den anisotropen Zustand aufwiese, eine Festsetzung, die frei von jeder Willkür wäre. Im allgemeinen gehören die typischen Vertreter der sog. „flüssigen Kristalle", wie *p*-Azoxyanisol, *p*-Methoxyzimtsäure, Anisaldazin und andere, zu der Gruppe *A*, die bekanntesten Substanzen des Typs *B* (z. B. Cholesterylbenzoat, *p*-Azoxybenzoesäureäthylester usw.) dagegen entsprechen wesentlich den sog. „fließenden Kristallen". Das ist jedoch keineswegs stets der Fall, wie das Beispiel des Äthoxybenzalamino-*α*-Äthylzimtsäure-Äthylesters zeigt, der nach der Größe seiner Viskosität beim Trübungspunkte zweifellos schon zu den „fließenden" Substanzen gerechnet

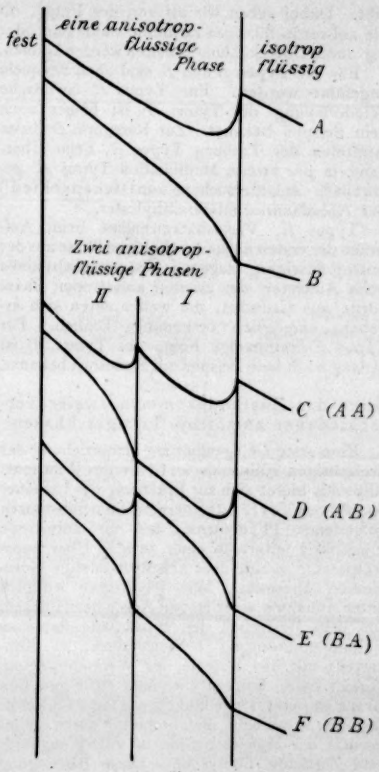


Fig. 1.

werden müßte, aber der Viskositätsanomalie nach noch dem *A*-Typ angehört. Im allgemeinen zeigt sich, daß sich der Typus *A* und die „flüssigen Kristalle" vorwiegend aus den Substanzen mit relativ niederem Molekulargewicht rekrutieren, der *B*-Typus und die „fließenden Kristalle" dagegen überwiegend aus Substanzen mit höherem Molekulargewicht.

Hat nun eine Substanz zwei anisotrop-flüssige Modifikationen, so wird beim Übergangspunkt zwischen beiden abermals eine Reibungsanomalie auftreten können und wären prinzipiell wieder die Typen der abnehmenden wie der zunehmenden Reibung möglich. Danach würde man, wenn man die Unterscheidung mit Hilfe der Reibungsanomalien trifft, eine Einteilung der anisotropen Flüssigkeiten in sechs Gruppen erhalten, deren Charakterisierung durch die schematischen Kurven der Fig. 1 sich deutlich er-

gibt. Dabei sehen wir ab von der Frage, ob die anisotrop-flüssigen Zustände stabil sind oder nur durch Unterkühlung erhalten werden können.

Für die Typen *A* und *B* sind oben Beispiele angeführt worden. Für Typus *C* (zweifache Wiederholung des Typus *A*) ist bisher noch kein Beispiel bekannt. Zur Kategorie *D* (beim Auftreten der Trübung Typus *A*, beim Übergang in die zweite Modifikation Typus *B*) gehört nach der Untersuchung von Dickenschied[1]) der Anisalaminozimtsäureäthylester.

Typus *E*, Viskositätszunahme beim Auftreten der ersten anisotrop-flüssigen Phase aus der isotrop-flüssigen, dagegen Viskositätsabnahme beim Auftreten der zweiten anisotropen Phase dürfte aus Gründen, die weiter unten sich ergeben, unmöglich vorkommen können. Für Typus *F* (zweimalige Folge des Typus *B*) ist bislang noch kein Beispiel mit Sicherheit bekannt.

Über das Zustandekommen zweier verschiedener anisotrop-flüssiger Phasen.

Eine erste Gelegenheit zur Heranziehung des dreiachsigen Ellipsoids an Stelle des Rotationsellipsoids bietet sich zur Erklärung des bei einer Anzahl von Vorländer hergestellten Substanzen gefundenen Phänomens, daß die anisotrope Flüssigkeit unterhalb einer zweiten Übergangstemperatur in eine neue anisotrop-flüssige Modifikation übergeht. Wie ich früher lediglich unter Annahme einer langen Achse der Molekeln aus dem Bestreben der Molekularkräfte, eine Volumverminderung herbeizuführen, in Konkurrenz mit der Energie der Wärmebewegung gezeigt habe, können unterhalb einer gewissen Grenztemperatur Θ richtungsgeordnete Schwarmzustände stabil sein, die oberhalb Θ durch die Intensität der Molekularstöße in völlig ungeordnete Zustände übergehen. Diese Überlegung bleibt völlig ungeändert, wenn das früher angenommene Rotationsellipsoid unter Beibehaltung der langgestreckten Form in ein dreiachsiges übergeht. Bezüglich der beiden kurzen Achsen wird noch durchaus keine Ordnung einzutreten brauchen, vielmehr können in dem Schwarm zunächst bei weiterer Abkühlung alle Richtungen senkrecht zur Schwarmachse durchaus gleichberechtigt bleiben. Bei weiterer Temperaturabnahme aber ist es möglich, falls die beiden kürzeren Achsen voneinander hinlänglich verschieden sind, daß durch eine Orientierung auch nach diesen Achsen (stets bei völliger Freiheit der Schwerpunktsbewegung, also unzweifelhaft flüssigem Aggregatzustande) eine nochmalige kleine Kontraktion von den Molekularkräften erreicht werden kann, deren weiterem Fortschreiten durch ein abermaliges Anwachsen der Stoßzahl wieder das Gleichgewicht gehalten wird. Auch hier wird eine Grenztemperatur Θ' bestehen müssen, oberhalb welcher die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung ausreichend ist, um in der Ebene senkrecht zur längsten Achse des Schwarmes ungeordnete Richtungszustände zu schaffen. Auch diesem zweiten anisotrop-flüssigen Zustande würde man durch Einführung geeigneter Zusatzglieder in einer Zustandsgleichung Ausdruck verleihen können, ganz ähnlich, wie ich das früher für den ersten anisotrop-flüssigen Zustand an der van der Waalsschen Gleichung angedeutet habe.

An diesen kurzen Andeutungen über das Zustandekommen einer zweiten anisotrop-flüssigen Modifikation möge es hier genug sein, da die früheren Ausführungen über das Zustandekommen anisotrop-flüssiger Zustände überhaupt sich leicht sinngemäß für diesen Fall abändern lassen. Eine weitere Gelegenheit, vom dreiachsigen Ellipsoid an Stelle des Rotationsellipsoids Gebrauch zu machen, findet sich auf dem Gebiete der Viskositätsanomalien, auf welches wir nunmehr etwas detaillierter eingehen müssen.

Zur Theorie der Reibungsanomalien.

Im ersten Teil meiner auf die Theorie der anisotropen Flüssigkeiten bezüglichen Ausführungen habe ich mich in bezug auf das Zustandekommen der Viskositätsanomalien sehr kurz gefaßt und halte es für richtig, hier etwas näher darauf einzugehen, zumal sich beim weiteren Verfolg der Frage noch eine Reihe weiterer Konsequenzen ergibt, deren experimentelle Prüfung voraussichtlich einen tieferen Einblick in das Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten gestattenwird.

Wir wollen hier zunächst nur den merkwürdigsten Teil der Reibungsanomalien erörtern, also die auffallende Dünnflüssigkeit im anisotrop-flüssigen Zustande. Diese Anomalie ist, wie ich letzthin gezeigt habe, im Poiseuilleschen Strömungszustande am auffallendsten und verschwindet im hydraulischen oder turbulenten Strömungszustande mit wachsender Intensität der Durchwirbelung mehr und mehr. Wir wollen hier nur den Poiseuilleschen Zustand betrachten, weil bei denen die Erscheinung am reinsten zutage tritt. Innerhalb eines Schwarmes parallel gerichteter[1]) Molekeln, die wir uns als gestreckte Rotationsellipsoide vorstellen, wird die mittlere Weglänge der Moleküle nicht mehr nach allen Richtungen hin die gleiche sein, sondern in Richtung der Schwarmachse, d. h. parallel der

1) Inaugural-Dissertation, Halle 1908.

1) Unter Parallelrichtung von Molekeln im Schwarm ist bei unseren Betrachtungen selbstredend niemals ein starrer Parallelismus gemeint, sondern es soll lediglich ausgedrückt werden, daß die statistischen Mittelwerte der einzelnen Molekülachsenrichtungen einander parallel sind. Ich weise hierauf einmal ausdrücklich hin, um nicht fortgesetzt umständliche Umschreibungen anwenden zu müssen, welche die Darstellung bisweilen unnötig erschweren würden.

mittleren Längsrichtung der Molekeln jedes einzelnen Schwarmes, wird die Weglänge einen Maximalwert besitzen, der dem Minimum des Molekularquerschnitts senkrecht zur Längsachse entspricht. Senkrecht zur Schwarmachse dagegen wird die Weglänge ein Minimum sein. Diese Anisotropie des Schwarmes bezüglich der mittleren Weglänge wird auch eine Anisotropie der Viskositätserscheinungen nach sich ziehen müssen, da ja nach der kinetischen Gastheorie der Reibungskoeffizient der Weglänge proportional ist. Es läßt sich nun leicht wenigstens eine rohe quantitative Folgerung aus diesen Überlegungen ziehen, wenn man denselben einen näherungsweisen formelmäßigen Ausdruck verleiht.

Wir schreiben für den Reibungskoeffizienten

$$R = k\varrho c\lambda,$$

wo k ein Zahlfaktor, ϱ die Dichte, c die mittlere Molekulargeschwindigkeit und λ die mittlere Weglänge bedeutet; ferner für die Weglänge

$$\lambda = k' \cdot \frac{m}{\varrho} \cdot \frac{1}{q},$$

worin k' einen neuen Zahlfaktor, m die Masse des Moleküls, q den Querschnitt desselben bedeutet. Inwieweit diese Formeln, die für den Gaszustand abgeleitet sind, auch für den flüssigen Zustand anwendbar bleiben, soll hier nicht erörtert werden; auf eine prinzipielle Abweichung werden wir noch weiter unten hinzuweisen Gelegenheit nehmen. Im übrigen sollen diese Formeln nur dazu dienen, einen ungefähren Überblick, eine rohe erste Annäherung zu liefern. Wollen wir nun die obigen beiden Formeln auf die anisotropen Zustände in einem Schwarme anwenden, der sich in einem Reibungsröhrchen mit der Schwarmachse parallel zur Rohrachse bewegt, so haben wir zu beachten, daß entsprechend der Ableitung der Formel für R aus der Übertragung von Bewegungsgröße von den schnelleren zu den langsameren Schichten die Weglänge senkrecht zur Bewegungsrichtung in R eingeht, und daß demnach in die Formel für λ der Maximalwert des Querschnittes einzusetzen ist. Betrachten wir nun (vgl. Fig. 2) die isotrope Flüssigkeit gerade beim Klärungspunkt, also beim Maximum ihrer Viskosität, und nennen den Reibungskoeffizienten $R_{i(\max)}$, die anisotrope Flüssigkeit dagegen bei der Temperatur des Viskositätsminimums, die nur ein paar Grad tiefer als die Klärungstemperatur liegt, und bezeichnen die Reibungskonstante hier mit $R_{a(\min)}$, so erhalten wir in erster Annäherung unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von c für den Minimalwert des Verhältnisses dieser beiden Reibungskoeffizienten den Wert:

$$\frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}} = \frac{q_i}{q_{a(\max)}}.$$

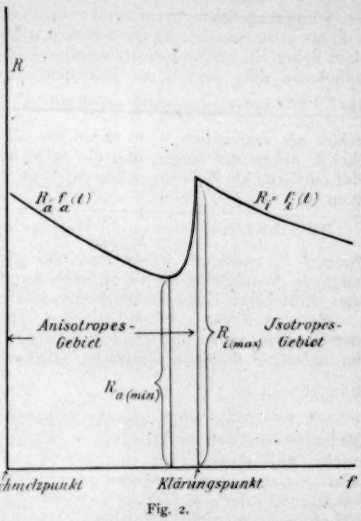


Fig. 2.

Wenn wir das Molekül seiner äußeren Begrenzung nach als gestrecktes Rotationsellipsoid auffassen, so ist als $q_{a(\max)}$ der Hauptschnitt in Richtung der langen Achse derselben, also $q_{a(\max)} = Aa\pi$ in Ansatz zu bringen, wenn wir mit A und a die Halbachsen des Rotationsellipsoids bezeichnen. Als q_i, Querschnitt im isotrop-flüssigen Zustande, also ohne Schwarmbildung, haben wir natürlich den mittleren Querschnitt einzuführen, wir wählen dazu das Mittel der drei Hauptschnitte, also den Wert:

$$q_i = \frac{2Aa\pi + a^2\pi}{3}.$$

Um den niedrigsten Wert zu erhalten, den das Verhältnis

$$\frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}} = \frac{2Aa\pi + a^2\pi}{3Aa\pi}$$

annehmen kann, betrachten wir die kurzen Achsen a als klein neben der Rotationsachse und erhalten damit

$$\lim \frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}} = \frac{2}{3}.$$

Damit können wir jedenfalls folgenden Schluß ziehen: die Annahme, daß wir die langgestreckten Moleküle der anisotrop-flüssigen Substanzen in erster Annäherung durch gestreckte Rotationsellipsoide ersetzt denken können, wird so lange als im Einklang mit den Reibungsanomalien der im anisotrop-flüssigen Zustande dünnflüssigen Substanzen zu betrachten sein, als

$$1 > \frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}} > \frac{2}{3}$$

ist. Wenn man sich nicht auf das Rotationsellipsoid als erste Annäherung beschränken will, sondern lieber ein gestrecktes dreiachsiges Ellipsoid annehmen will, werden die äußersten Grenzen für $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$ auf das Doppelte erweitert, und man erhält als extremsten Wert (wenn die mittlere Achse neben der langen und die kurze neben der mittleren als klein anzusehen ist) $^1/_3$ an Stelle von $^2/_3$.

Bei Substanzen, deren $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$ Werte zwischen $^2/_3$ und $^1/_3$ annimmt, würde man also als genügende Annäherung für die Molekularform erst das dreiachsige Ellipsoid betrachten können [1]).

Es ist nun von Interesse zu sehen, daß bei der überwiegenden Zahl von Substanzen, die im anisotrop-flüssigen Zustande dünnflüssiger sein können als im isotropen, $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$ zwischen 1 und $^2/_3$ liegt, also die Annäherung der Molekülform durch das Rotationsellipsoid ausreicht, und daß nur in ein paar Fällen der Wert $^2/_3$ etwas unterschritten wird, also die Einführung des dreiachsigen Ellipsoids als Näherungsform sich gebieterisch notwendig macht. (Ob es allerdings nicht vorzuziehen ist, da es sich doch in gewissen Fällen als nötig erweist, stets das dreiachsige Ellipsoid als rohes Bild für die äußere Gestaltung der Moleküle unserer Substanzen einzuführen, wäre jedenfalls zu erwägen.) In der folgenden Tabelle findet sich das bisher bekannte Material für $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$ zusammengestellt.

In einer besonderen Spalte ist das Molekulargewicht der Substanzen aufgeführt und es ist interessant, einmal $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$ als Funktion des Molekulargewichtes zu verfolgen (Fig. 3), wobei sich zeigt, daß dieser Quotient mit wachsendem Molekulargewicht einem höheren Werte zustrebt. Daraus ist zu schließen, daß anisotrop-flüssige Substanzen mit sehr hohem Molekulargewicht nicht mehr die Eigenschaft besitzen werden, im trübflüssigen Zustande dünnflüssiger zu sein

Substanz	Molekulargewicht	$\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{l\,(\max)}}$	Beobachter
Paramethoxyzimtsäure . .	178	0,58	Eichwald
		0,78	Schenck
Paraazoxyanisol	254	0,76	Eichwald
		0,74	Dickenschied
		0,72	Bühner
		0,86	„ [1])
		0,67	„
Anisaldazin	268	0,65	Bose und Conrat
Paraoxyanisolphenetol . .	268	0,68	Eichwald
Paraazooxyphenetol	282	0,76	„
Anisalparaaminozimtsäureäthylester	309	0,90	Dickenschied
Paradiacetoxylstilbenchlorid	330,5	0,70	Eichwald
Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester .	337	0,83	Dickenschied
Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester	351	0,93	„ [2])

als im anisotropen Zustande. In der Tat haben wir ja auch oben die anisotrop-flüssigen Substanzen nach ihren Reibungsanomalien in zwei Hauptgruppen geteilt, deren zweite im trübflüssigen Zustande stets größere Reibung aufweist als im isotropen (B-Typ). Wir haben schon oben darauf aufmerksam gemacht, daß

1) Von irgendwelcher Strenge dieser Überlegungen kann natürlich durchaus nicht die Rede sein, insbesondere dürfte die Annahme, daß (wenigstens bei konstanter Temperatur) $\varrho \cdot \lambda =$ const. sei, zweifellos ihre Gültigkeit verlieren. Es wird zwar innerhalb eines Schwarmes nicht nur λ, sondern auch ϱ anisotrop, d. h. an Stelle des auf jedes Molekül entfallenen Elementarwürfels mit der Seitenlänge $\sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ (V Gesamtvolum, N Gesamtzahl der Molekeln) tritt ein rechtwinkliges Elementarparallelepiped; aber selbst wenn im isotropen Zustande der Flüssigkeit $\varrho\lambda =$ const. wäre, was ebenfalls erst noch zu beweisen sein würde, so dürften doch schwerlich im anisotrop-flüssigen Zustande die Anisotropie der Weglänge und der Dichte sich kompensieren.

1) Der merkwürdig hochgelegene Wert, den Bühner in einem bestimmten Falle beim Paraoxyanisol beobachtet hat, rührt davon her, daß hier die Flüssigkeit zweifellos nicht im Poiseuilleschen, sondern im turbulenten Strömungszustande sich befand; in diesem Falle prüfte nämlich Herr Bühner die Viskosität mittels einer fallenden Kugel. Hätte Herr Bühner damals die auffallende Verschiedenheit seiner beiden Werte weiter verfolgt, so hätte er bald zu der Überzeugung kommen müssen, daß die Erscheinung von dem Strömungszustande abhängig ist.

2) Zu den von Herrn Dickenschied (Inaugural-Dissertation, Halle 1908) angestellten Versuchen ist zu bemerken, daß bei den Substanzen Paraazoxyanisol, Anisalparaaminozimtsäureäthylester und Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester der Verlauf der Reibung genauer verfolgt und in jedem dieser Fälle konstatiert wurde, daß die Viskosität kurz unterhalb des Klärungspunktes ein Minimum passiert, um dann schroff gegen den höheren Wert im isotropen Zustande anzusteigen. Bei der vierten Substanz, dem Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester hat Herr Dickenschied nur zwei (sage und schreibe 2) Punkte im anisotropen Gebiete untersucht und behauptet auf Grund deren einen wirklichen Sprung konstatiert zu haben. Es ist absolut unverständlich, wie Herr Dickenschied zu dieser völlig unbegründeten Behauptung kommt; er verfällt hier in einen Fehler, der zur Zeit der Beobachtungen der Herren Schenck, Eichwald und Bühner als verzeihlich gelten konnte, der aber nach den inzwischen, z. T. wie eben erwähnt, sogar in Herrn Dickenschieds eigener Arbeit erfolgten Konstatierungen unbegreiflich erscheinen muß. Herr Dickenschied benutzt diese völlig unzulängliche Beobachtung noch dazu als Argument gegen die Emulsionstheorie und übernimmt sie sogar in die kurze Zusammenfassung seiner Resultate, legt ihr also offenbar besonderes Gewicht bei; er wäre aber doch gerade deswegen verpflichtet gewesen, den Verlauf der Kurve in diesem Falle durch eine möglichst große Zahl von Beobachtungspunkten wirklich festzustellen, anstatt eine völlig unberechtigte Behauptung aufzustellen. Mit derartigem Material ist jedenfalls die Emulsionstheorie, gegen die es sehr viel bessere Gründe gibt, nicht zu widerlegen; bleibt doch sogar, wie schon erwähnt, auch im turbulenten Strömungszustande die Analogie zwischen Emulsionen und anisotropen Flüssigkeiten bestehen,

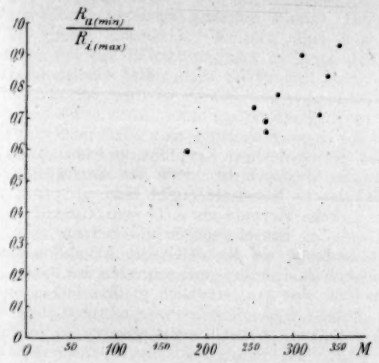


Fig. 3.

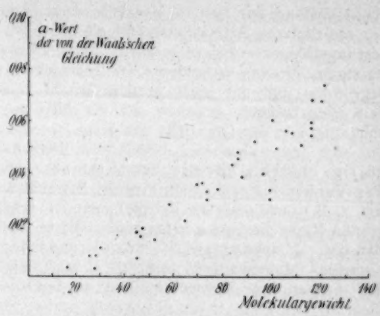


Fig. 4.

den Vertretern dieses zweiten Typs zumeist erheblich höheres Molekulargewicht zukommt, als den Vertretern des A-Typs. Daß bei der chemisch sehr verschiedenen Konstitution der anisotropen Flüssigkeiten starke konstitutionelle Eigentümlichkeiten sich geltend machen und eine scharfe Grenze bezüglich des Molekulargewichts zwischen beiden Typen daher nicht besteht, darf nicht verwundern, sind doch auch die Schmelz- und Klärungstemperaturen der einzelnen Substanzen wie ihre sonstigen Eigenschaften individuell in hohem Grade verschieden. Es kann sich eben zurzeit nur darum handeln, einzelne einfache Beziehungen aus der Fülle des Tatsachenmaterials herauszuschälen und Erklärungen derselben auf Grund möglichst einfacher Annahmen zu erstreben.

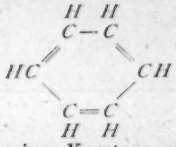
Daß mit steigendem Molekulargewicht M das Verhältnis $\frac{R_{a(\min)}}{R_{l(\max)}}$ die Tendenz besitzt, zuzunehmen, erweckt den Anschein, daß bei diesem Abnehmen der Viskositätsanomalie mit zunehmender Masse der Molekel eine Mitwirkung der molekularen Attraktionskräfte vorliegt, und zwar um so mehr, als auch die a-Werte der van der Waalsschen Gleichung, die bei gleichem Molekularvolum v bekanntlich als Maß für die Molekularkräfte dienen können, in ganz ähnlicher Weise ein stark von der Konstitution beeinflußtes, aber nichtsdestoweniger unverkennbares Wachstum mit dem Molekulargewicht aufweisen. Fig. 4, die sich auf eine große Reihe von organischen Substanzen bezieht, läßt dies Anwachsen von a mit M augenfällig hervortreten. Während man aber bezüglich der a-Werte schon in der Lage ist, den Einfluß der Konstitution des Moleküls neben dem seiner Masse auf Grund außerordentlich einfacher Gesichtspunkte zu übersehen[1]), ist die Zahl der bezüglich der Reibungsanomalien im anisotropen Zustande untersuchten Substanzen noch bei weitem zu klein, um eine aussichtsreiche Diskussion zu gestatten.

Verfolgen wir die Vermutung, daß die Abnahme der Reibungsanomalie mit steigendem Molekulargewichte in der A-Gruppe der anisotropen Flüssigkeiten im Zusammenhange mit den Molekularkräften steht, weiter, so ist der Schluß nur natürlich, daß dort, wo diese Anomalie ganz verschwunden ist, d. h. in der B-Gruppe, die Wirkung der molekularen Attraktionskräfte besonders deutlich sein wird.

Ehe wir aber im einzelnen darauf eingehen, müssen wir eine Folgerung aus der demnächst erscheinenden Arbeit von E. und M. Bose vorweg besprechen. Für den Wert der Attraktionskonstante kommt, wie erwähnt, nicht die Masse allein in Betracht, sondern in allerhöchstem Maße die Ausbreitung derselben. Besteht das Molekül nur aus einem Atom, so ist die Masse jedenfalls bestmöglichst an einem Punkte vereinigt. Besteht dagegen das Molekül aus vielen einzelnen Atomen, so findet sich die Masse desselben auf einen größeren Bezirk verteilt und bei gleichem Schwerpunktsabstand zweier Molekeln, also gleicher Anzahl Moleküle pro Volumeinheit, befinden sich Teile der Moleküle im zweiten Falle erheblich näher als im ersten. Das ist in ganz besonders hohem Maße der Fall im flüssigen Aggregatzustande, wo der mittlere Schwerpunktsabstand bis zur Größenordnung der molekularen Dimensionen herabsinkt. Da aber nun, wie z. B. die van der Waalssche Theorie der Kapillarität zeigt, die Molekularkräfte außerordentlich schnell mit der Entfernung abnehmen, so werden sich ausgedehntere Moleküle, deren Teile einander erheblich näher kommen als der mittlere Schwer-

1) Ein Thema, über welches der Verfasser in Gemeinschaft mit Margrete Bose demnächst an anderer Stelle berichten wird.

punktsabstand der ganzen Moleküle, bezüglich der molekularen Attraktionskräfte als erheblich leistungsfähiger erweisen müssen. Diese Überlegungen, die wir an anderer Stelle eingehend begründen und mit einer großen Anzahl von Beispielen belegen, erweisen sich als völlig unabhängig von der Qualität der Masse, so daß sie sich ausnahmslos bewähren, gleichgültig, welche chemischen Elemente in den Verbindungen vorkommen. Betrachten wir z. B., um nur ein Beispiel aus der sehr großen Reihe herauszugreifen, die a-Werte des Benzols (Molekulargewicht 78,05) und des Kryptons (Molekulargewicht 81,8), so zeigt sich, daß die periphere Massenverteilung des Benzols



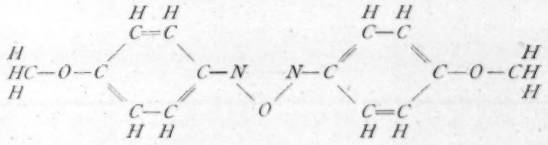
der des einatomigen Kryptons um mehr als das 7fache überlegen ist, denn für die van der Waalssche Konstante ergibt sich

beim Krypton nur $a = 0{,}00462$,
„ Benzol dagegen $a = 0{,}03450$.

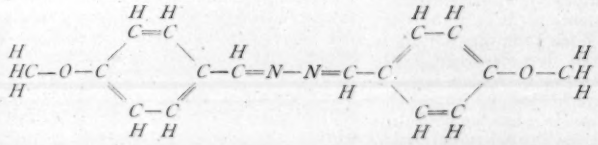
In bezug auf die molekulare Attraktion repräsentiert demnach gewissermaßen das Benzolmolekül eine ganz erheblich größere in einem

Strukturformeln einer Reihe von anisotrop-flüssigen Stoffen.

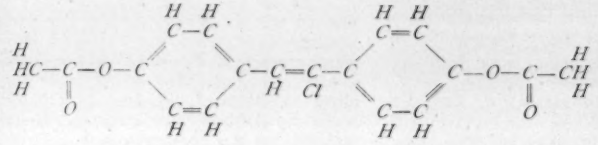
Verbindungen mit zwei Benzolkernen



Paraazoxyanisol

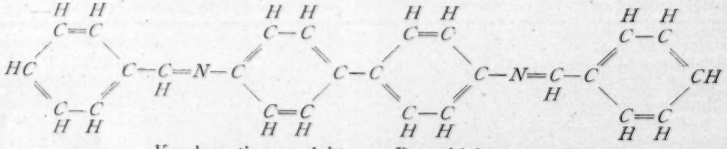


Anisaldazin

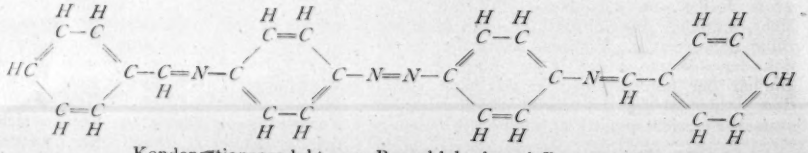


Paradiacetoxylstilbenchlorid

Verbindungen mit vier Benzolkernen



Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Benzidin



Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Paraazoanilin

Massenpunkt vereinigt gedachte Masse. Der Wert dieser Erkenntnis, die sich ohne Ausnahme bei der Betrachtung der a-Werte der verschiedensten Substanzen immer und immer wieder ergibt, wird für unseren Gegenstand besonders einleuchtend, wenn wir uns die Strukturformeln einer Reihe von anisotrop-flüssigen Substanzen vor Augen führen.

Die ersten drei der vorstehenden Formeln enthalten je zwei, die beiden letzten gar je vier Benzolkerne. Die ersteren stellen Substanzen mit typischer Dünnflüssigkeit im anisotropen Zustande dar, während die Substanzen mit vier Benzolkernen physikalisch noch kaum untersucht sind.

Daß derart langgestreckte Moleküle, namentlich im anisotropen Zustande, wo sie im Schwarm gewissermaßen breitseits gelagert sind, nicht mehr als je ein Massenpunkt bezüglich der molekularen Attraktionskräfte angesehen werden dürfen, leuchtet ohne weiteres ein. Nach dem aber, was soeben über die Wirkung der ausgebreiteten Masse des Benzolmoleküles auf die Größe der molekularen Attraktionskräfte mitgeteilt worden ist, erscheint es wohl erlaubt, die Benzolkerne im Molekül als Hauptattraktionszentren zu betrachten und als einfachstes Bild für die Massenverteilung bei einer Substanz mit 2 Benzolkernen die Kombination zweier gekoppelter Massenpunkte, symbolisch durch ⊖—⊖ angedeutet, anzusehen. Den in den letzten Formeln dargestellten Substanzen mit je vier Benzolkernen wird natürlich bezüglich der Massenverteilung im Molekül durch eine lineare Kombination von vier Massenpunkten Rechnung zu tragen sein.

Es kann nun natürlich sogleich die berechtigte Frage aufgeworfen werden, ob durch eine derartige Betrachtung des Moleküls einer anisotropen Flüssigkeit als gekoppeltes Massenpunktpaar irgend etwas gewonnen werden kann. Das ist nun in der Tat der Fall, und insbesondere kann man sich mit Hilfe dieser, wenn auch noch so rohen Annäherung wenigstens ein Verständnis für die höchst merkwürdige Erscheinung der sogenannten Pseudoisotropie verschaffen.

Über das Zustandekommen der sogenannten Pseudoisotropie.

In sehr dünnen Schichten macht sich bisweilen eine Erscheinung bemerkbar, welche darin besteht, daß die Substanz zwischen gekreuzten Nikols, namentlich im parallelen polarisierten Lichte, eine einheitliche Auslöschung zeigt, also scheinbar isotrop erscheint, während sich in Wirklichkeit die optische Achse lediglich einheitlich senkrecht zur Glasfläche eingestellt hat, was im stark konvergenten polarisierten Lichte sich unter geeigneten Bedingungen durch Zustandekommen vorzüglicher Achsenbilder dokumentiert. Lehmann, der dieses Senkrechtstellen der optischen Achse zur Objektträger- und Deckglasfläche zuerst beobachtet und als solches erklärt hat, hat einmal[1]) die Erscheinung in der Weise zu deuten versucht, daß er die Moleküle mit Blättchen verglich, die sich platt an die Glaswand legen, eine Anordnung, die sich auch weiter in die Masse hinein fortpflanzen sollte. Seit wir durch Vorländers Befunde wissen, daß wir es bei den anisotropen Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekülen zu tun haben (so daß die Annahme gestreckter statt abgeplatteter Rotationsellipsoide als Arbeitshypothese näher liegt), müssen wir annehmen, daß in den Zuständen der Pseudoisotropie die Schwarmachse senkrecht zur Glasfläche sich einzustellen bestrebt ist, was einer im Mittel zur Glasfläche senkrechten Richtung der Molekülängsachsen entspricht. Da der pseudoisotrope Zustand sich unter den geeigneten Bedingungen von selbst herstellt, so folgt, daß er unter diesen Verhältnissen der stabilere sein muß, und wir können uns nun die Frage stellen, unter welchen Bedingungen eine Senkrechtstellung der Schwarmachse zur Glaswand einen stabileren Zustand ergibt als eine Parallelstellung. Da die Pseudoisotropie zweifellos durch von seiten der Glaswand ausgeübte Molekularkräfte hervorgerufen wird, ist es nützlich, von der oben begründeten Ersetzung der über das ganze Molekül verteilten Masse durch ein Paar starr verbundener Massenpunkte Gebrauch zu machen, welche wenigstens in erster Annäherung der langgestreckten Molekülform und der Massenverteilung darin Rechnung zu tragen erlaubt. Auf diese beiden Massenpunkte, deren Abstand wir mit $2c$ bezeichnen wollen, denken wir uns also die von außen auf das Molekül ausgeübten Massenkräfte konzentriert. Wir wollen nun den mittleren Molekülabstand senkrecht zur Schwarmachsenrichtung mit $2l$ bezeichnen und annehmen, daß in dem Zustande der Pseudoisotropie der Abstand des Molekülschwerpunktes[2]) von der Glaswand L betrage. Um in einem bestimmten, möglichst einfach gewählten Falle die Bedingung ableiten zu können, unter welcher die pseudoisotrope Anordnung die stabile ist, nehmen wir an, daß L ein ganzzahliges Vielfaches von l und in unserem Falle speziell $L = 4l$ sei, Voraussetzungen, von denen man sich, wie der Gang der Überlegung zeigen wird, zur Verallgemeinerung der Betrachtungen

1) Z. B. Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, (Leipzig 1906), S. 31.

2) Wir betrachten hier aus Gründen der Einfachheit nur den Fall symmetrisch gebauter Moleküle, so daß der Molekularschwerpunkt gerade in der Mitte zwischen den beiden einander völlig gleichwertigen Massenpunkten liegt. Der Fall unsymmetrischer Moleküle läßt sich im Prinzip ganz analog behandeln.

leicht freimachen könnte. Wir betrachten nun ein Quadrat von der Seitenlänge L, welches in unserem speziellen Falle gerade 4 Moleküle enthalten würde, und fragen uns, ob und unter welchen Bedingungen die Lage der Moleküle, wie in B (Fig. 5, Molekülachsen senkrecht zur Wand), stabiler ist als die Lage A (Molekülachsen parallel zur Wand)?

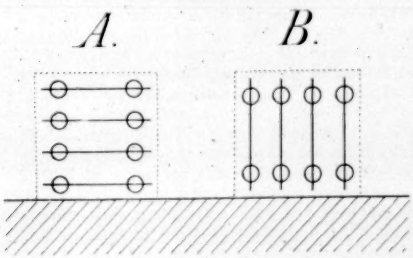


Fig. 5.

Das werden wir entscheiden können, indem wir die vier Moleküle aus der Lage A in die Lage B überführen und den dabei insgesamt erforderlichen Arbeitsaufwand oder -gewinn ermitteln. Wir denken uns zu diesem Zweck zunächst jedes der vier Moleküle aus der Lage, die es in Fig. 5 A einnimmt, parallel mit sich selbst so weit verschoben, daß sein Abstand von der Wand gerade noch L beträgt. Alsdann können wir es durch eine einfache Drehung um seinen Schwerpunkt in die Stellung senkrecht zur Wand bringen, die es in B einnimmt. Nun möge die ausgezogene Kurve in Fig. 6 und 7 den Verlauf der Kraft $k = f(l)$ darstellen, die von der Wand aus auf einen Massenpunkt in verschiedenen Entfernungen e von der Wand ausgeübt wird. Dann ist die Arbeit, welche erforderlich ist, um die vier Paar Massenpunkte aus der Lage in Fig 5 A bis auf den Abstand $L = 4l$ von der Wand zu bringen:

$$A_1 = 2\int_{l=1}^{l=4} k\,dl + 2\int_{3}^{4} k\,dl - 2\int_{4}^{5} k\,dl - 2\int_{4}^{7} k\,dl.$$

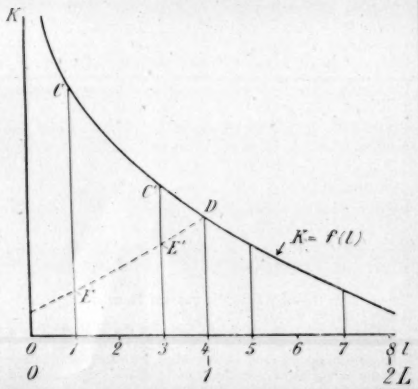


Fig. 6.

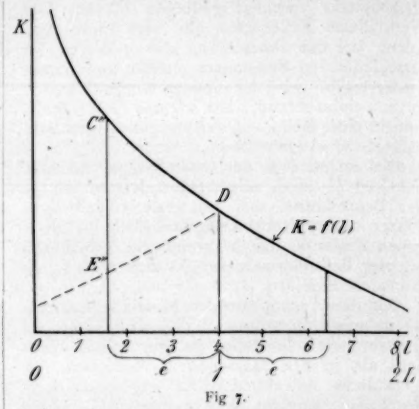


Fig. 7.

Denken wir uns den rechten Teil der k-Kurve um die Ordinate $l = 4$ nach links geklappt, so daß er in die Lage der punktierten Kurve kommt, so wird, wie man leicht übersieht, A_1 gleich der doppelten Summe der Flächeninhalte der beiden Dreiecke CDE und $C'DE'$.

$$A_1 = 2\,[CDE + C'DE'].$$

Diesem Arbeitsaufwand A_1 steht nun ein Arbeitsgewinn A_2 gegenüber, der sich beim Übergang in die Lage B daraus ergibt, daß sich vier Massenpunkte aus der Entfernung $L = 4l$ der Wand bis auf $4l - e$ nähern, die vier anderen dagegen von $4l$ auf $4l + e$ entfernen. Der Arbeitsgewinn bei diesem Prozesse ist

$$A_2 = 4\int_{4l-e}^{4l} k\,dl - \int_{4l}^{4l+e} k\,dl$$

oder gleich dem vierfachen Flächeninhalt vom Dreieck $C''DE''$ in Fig. 7.

$$A_2 = 4\,[C''DE''].$$

Für die Frage nach der Stabilität der Zustände A oder B wird es nun einfach darauf ankommen, ob $A_2 > A_1$ oder $A_2 < A_1$ ist.

Es wird für

$A_2 > A_1$ Zustand B stabil,

dagegen für

$A_2 < A_1$ Zustand A stabil.

In ersterem Falle ist also spontane Pseudoisotropie möglich. Zur Erfüllung der Bedingung $A_2 > A_1$ ist es nur erforderlich, daß e einen

bestimmten Wert überschreitet, der je nach dem Verhältnis $l:L$ und je nach dem Verlauf der Funktion $k = f(l)$ verschieden sein wird. In unserem Falle würde sich der Grenzwert von ϵ dadurch bestimmen, daß $2[C''DE''] > [CDE] + [C'DE']$ sein müßte. Jedenfalls ist durch die vorstehenden Überlegungen gezeigt, daß für die Stabilität und damit für die spontane Bildungsmöglichkeit der pseudoisotropen Anordnung lediglich eine bestimmte Bedingung für die Massenverteilung in dem langgestreckten Molekül erfüllt sein muß.

Über das Zustandekommen einfacher Raumgitter in den anisotrop-flüssigen Substanzen.

Eine weitere Anwendung der Vorstellung, die wir uns von der Massenverteilung in den langgestreckten Molekülen zu machen haben, ergibt sich im Anschluß an die folgende Betrachtung. Denken wir uns einen Molekülschwarm, innerhalb dessen der Mittelwert des Abstandes benachbarter Molekeln, das frühere $2l$, jetzt mit b bezeichnet werden möge, so wollen wir eine unendlich kleine Probemasse betrachten, welche parallel zur Längsachse eines Moleküls im Abstande b entlang geführt werden möge (z. B. auf der Geraden MN in Fig. 8). Die beiden Attraktionszentren werden auf diese Masse Anziehungskräfte ausüben, deren Verlauf in der Nähe derselben Maximalwerte erreicht. Nehmen wir an, daß unsere Probemasse längs der starren Geraden völlig reibungslos verschiebbar sei und keinen weiteren Kräften unterliege, so wird sie sich, den Attraktionskräften folgend, auf einen Punkt einstellen, wo die Resultierende der beiden Anziehungen senkrecht zu der Geraden steht. Wenn nun, wie das aus den Kapillaritätsuntersuchungen zu folgen scheint, die Molekularkräfte sehr schnell mit wachsendem Abstande abnehmen, so werden die beiden Punkte, in denen eine Ruhelage unserer Probemasse möglich ist, fast unmittelbar den beiden Attraktionszentren gegenüberliegen, Punkt P_1 und P_2 in der Fig. 8. Je größer nun die Strecke b ist, desto kleiner werden die Attraktionskräfte werden und desto flacher die Maxima im Verlaufe der Kraft längs der Geraden MN werden, je kleiner dagegen b wird, desto größere Werte nehmen die Kräfte an und desto schärfer und ausgeprägter fallen die Maxima aus. Je kleiner also b ist, desto größeren Arbeitsaufwands wird es bedürfen, um unsere Probemasse aus ihrer Ruhelage zu entfernen. Nun darf man nicht außer acht lassen, daß unsern kinetischen Vorstellungen zufolge der mittlere Abstand b senkrecht zur Längsachse gegenüber den bei weiterer Annäherung schnell wachsenden Attraktionskräften aufrecht erhalten wird durch eine mit der Annäherung schnell wachsende Stoßzahl der Moleküle. Solange nun b so groß ist, daß die mittlere Entfernung zweier Attraktionszentren in ein Gebiet fällt, wo die Kraft schon klein und das Maximum längs einer zur Molekülachse parallelen Geraden bei diesem Abstande schon flach ist, so wird keine merkliche Festlegung der Massen gegeneinander erfolgen. Sind aber bei kleinerem b die Kräfte erheblich gewachsen und zudem die Maxima ausgeprägter geworden, so werden die Attraktionszentren sich mit Vorliebe um solche Mittellagen gegeneinander gruppieren, die einer möglichsten Annäherung der Anziehungsmittelpunkte entsprechen. Derartige Lagen sind verschiedene möglich, die am einfachsten für die Ebene durch die Typen A und B der Fig. 8 repräsentiert werden. Sind die Attraktionskräfte sehr groß und die Maxima sehr scharf ausgeprägt, so wird eine derartige Koppelung der einzelnen Attraktionszentren aneinander schon den ziemlich starren Raumgittern fester Kristalle entsprechen, je kleiner die Kräfte und je abgeflachter die Maxima werden, desto mehr wird die Koppelung deformierbar werden und schließlich den heftigen Wärmebewegungen nur sehr unvollkommen oder gar nicht standhalten können. Zwischen diesen Extremen werden alle Arten des Überganges denkbar sein. Da eine energische Koppelung der Moleküle aneinander eine starke Vergrößerung der Reibung nach sich ziehen wird, so wird eine Verminderung der Reibung beim Auftreten der anisotropen Zustände nur auftreten können, wenn die Tendenz zur Herstellung eines Raumgitters noch sehr klein ist. Nur wenn diese Tendenz merklich ist, werden also unsere einfachen früheren Betrachtungen über das Zustandekommen der Dünnflüssigkeit im anisotropen Zustande nahezu den Tatsachen Rechnung tragen; je mehr aber die Attraktionskräfte wachsen (wir haben gesehen, daß zunehmendes Molekulargewicht in dieser Richtung wirkt), desto mehr nähert sich das Verhältnis $\frac{R_{a\,(\min)}}{R_{i\,(\max)}}$ dem Werte 1. Tritt bei einer Substanz

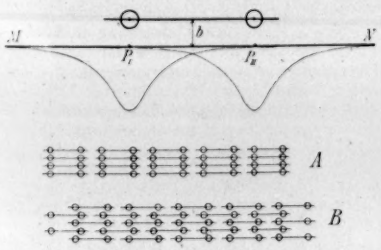


Fig. 8.

bei Eintritt des anisotropen Zustandes keine Unstetigkeit irgendwelcher Art im Verlaufe der Viskosität auf, so halten die Reibungsverminderung durch Herbeiführung der Anisotropie und die Vermehrung durch Koppelung der Molekeln durch die Molekularkräfte einander gerade das Gleichgewicht, die Substanz steht gerade an der Grenze der Typen A und B (Fig. 1). Beim weiteren Wachsen der Molekularkräfte gehört die Substanz der Kategorie B an, die Tendenz der Raumgitterbildung überwiegt die Viskositätsverminderung, welche durch die Richtungsordnung der Längsachsen in den einzelnen Schwärmen bewirkt werden würde. In der Tat können bei solchen Substanzen auch unterhalb der Klärungspunkte alsbald Ansätze zur Kristallbildung beobachtet werden, insbesondere, wenn man sich des Lehmannschen Kunstgriffes bedient, um einzelne Schwärme zu isolieren. Diese nehmen dann nicht Kugelgestalt an, wie bei den dünnflüssigen Substanzen der Kategorie A üblich, sondern zeigen auch oberflächlich ihre Anisotropie, indem sie als langgestreckte Pyramiden oder als Stäbchen usw. erscheinen; Kanten und Ecken sind je nach dem Grade der Starrheit der Raumgitter mehr oder weniger durch die Oberflächenkräfte abgerundet. Berühren sich Individuen gleicher Art unter einem genügend geringen Winkel der Schwarmachsen, so vermögen sie sich ruckweise zu einem einzigen Individuum zu vereinigen. Ein detaillierteres Eingehen auf die zahlreichen einzelnen Tatsachen, die hier ihre Erklärung finden, würde zu weit führen. Jedenfalls sind unsere Überlegungen aber geeignet, um über den Verlauf der Viskosität in den früher unterschiedenen sechs Gruppen einzelnes zu entscheiden. So ergibt eine einfache Überlegung, daß ein Vorkommen von Repräsentanten der Gruppe E wohl als ausgeschlossen zu betrachten ist, denn wenn schon bei der oberen Trübungstemperatur die Raumgitterbildung überwiegt, wie die zunehmende Reibung dokumentiert, so ist es so gut wie völlig als ausgeschlossen zu betrachten, daß bei einer tieferen Temperatur (Übergang von anisotrop I zu II) die weitere Richtungsordnung ein Abnehmen der Reibung ermöglichen dürfte. Auch für die Kategorie C dürften sich Repräsentanten nur dann finden, wenn die anisotrop-flüssige Phase I beim ersten Auftreten wirklich dünnflüssig war und die Breite des Stabilitätsintervalles dieser Phase nicht zu groß ist.

Es erscheint mir diesen Überlegungen zufolge als zweifellos, daß die anisotropen Flüssigkeiten Fälle darstellen, in welchen die Natur den komplexen Prozeß des direkten Auftretens fester Kristalle aus der Schmelze heraus uns gewissermaßen in einzelne Etappen zerlegt vorführt, so daß die Einzelheiten, auf die es bei der Bildung fester Kristalle ankommt, gewissermaßen gesondert studiert werden können. Der Grund, weshalb im allgemeinen der komplexe Vorgang sich in allen seinen Teilen gleichzeitig abspielt, dürfte in dem geringen Formfaktor der Molekeln liegen, der zur Folge hat, daß richtungsgeordnete Schwarmzustände unter Volumabnahme erst stabilisiert werden können, wenn die Annäherung der Moleküle so weit vorgeschritten ist, daß zugleich ein Einschnappen in ein ziemlich starres Raumgitter stattfindet.

Ich zweifle demnach nicht, daß ein eingehendes Studium der anisotrop-flüssigen Zustände im Laufe der Zeit einen immer tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Entstehung von festen Kristallen liefern wird. Vielleicht kann auch die noch völlig ungelöste Frage nach der Möglichkeit eines kritischen Punktes zwischen den Zuständen fest und flüssig an der Hand einer Erkenntnis vom Wesen der anisotropen Flüssigkeitszustände ihrer Lösung nähergeführt werden. Unter Heranziehung und Vertiefung namentlich des Begriffes des Kristallkeimes scheint es mir möglich, auf diesem Wege einmal zu einer begründeten detaillierten Theorie des Kristallisierens und damit zugleich zu einer kinetischen Theorie des festen Zustandes zu gelangen.

Im Augenblicke erscheint es mir noch verfrüht, eingehendere Betrachtungen in dieser Richtung hier wiederzugeben, vielmehr möchte ich zum Schlusse der Abhandlung noch einige andere Punkte im Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten behandeln und durch Signalisierung einiger bisher noch nicht studierter Effekte an diesen Substanzen darlegen, daß unsere Schwarmtheorie in der Tat bisher unbekannte Erscheinungen vorauszusehen vermag.

Über die Schmelz-, Umwandlungs- und Klärungswärmen anisotroper Flüssigkeiten.

Über die molekularen Schmelzwärmen und Umwandlungswärmen der anisotropflüssigen Substanzen und deren Größenverhältnisse können wir uns ein ungefähres Bild machen, wenn wir die gesamte Resultierende K der Molekularkräfte, den Kohäsionsdruck, als Funktion des Molekularvolumens der Substanz $K = F(v)$ aufgetragen denken. Da die Molekularkräfte rapide mit wachsendem Volumen abnehmen, liefert $K = F(v)$ eine sehr stark abfallende Kurve. Denken wir uns eine Substanz mit 2 anisotrop flüssigen Zuständen und sind die Molekularvolumina beim Klärungspunkt v_f für die isotrope, v_{aI} für die anisotrope Phase I, ferner v_{aI}' und v_{aII} beim Umwandlungspunkt I in II die Molekularvolumina der anisotropen Phasen I und II, schließlich beim Erstarrungspunkt v_{aII}' und v_f die Molekularvolumina der

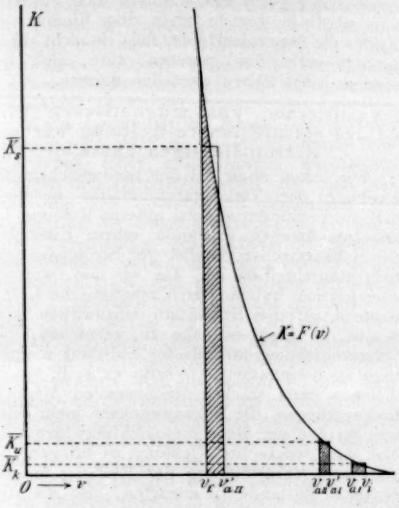


Fig. 9.

anisotropen Phase II sowie der festen Substanz, so sind die für ein Grammolekül stattfindenden Volumänderungen

$v_i - v_{aI}$ beim Klärungspunkt,

$v_{aI}' - v_{aII}$ beim Umwandlungspunkt von I in II,

$v_{aII}' - v_f$ beim Erstarrungspunkt.

Wenn wir nun annehmen, daß bei diesen drei Übergangspunkten nirgends eine Änderung im Molekularzustande stattfindet, so werden die zum Schmelzen, Umwandeln oder Klären nötigen Energiezufuhren die Werte annehmen:

$\int_{v_{aII}}^{v_f} F(v)\,dv = Q_s$ für die Schmelzwärme,

$\int_{v_{aI}}^{v_{aII}'} F(v)\,dv = Q_u$ für die Umwandlungswärme von I in II,

$\int_{v_{aI}'}^{v_i} F(v)\,dv = Q_k$ für die Klärungswärme der Kurve $K = F(v)$.

Bezeichnen wir die mittleren Ordinaten in den 3 Umwandlungsgebieten mit $\overline{K_s}$, $\overline{K_u}$ und $\overline{K_k}$, so erhalten wir

$(v_{aII}' - v_f)\,\overline{K_s}$ für die Schmelzwärme,

$(v_{aI}' - v_{aII})\,\overline{K_u}$ für die Umwandlungswärme,

$(v_i - v_{aI})\,\overline{K_k}$ für die Klärungswärme.

Daraus folgt, daß selbst, wenn die Volumänderungen bei den drei Vorgängen gleich groß wären, die Schmelzwärme eben wegen des schnellen Abfalles der Molekularkräfte mit der Entfernung sehr viel größer sein wird als z. B. die Klärungswärme, eine Folgerung, die durchaus mit Befunden von Schenck und seinen Schülern in Einklang ist.

Diese Verhältnisse werden durch die Unterschiede in der Größe der Schmelzdilatation und Klärungsdilatation im allgemeinen nicht verwischt werden können. In der Tat ergab sich für

Paraazoxyanisol

Schmelzwärme, Mittel aus Werten von Schenck und Schneider, Bühner, Hulett	29,4[1])
Klärungswärme, Mittel aus Werten von De Kock, Bühner, Hulett . . .	0,69

und ähnlich für

Paraazoxyphenetol

Schmelzwärme, Mittel der Werte von Amerio, Hulett	17,8
Klärungswärme, Mittel der Werte von Amerio, Hulett	1,65

In beiden Fällen ist also die Klärungswärme sehr viel kleiner als die Schmelzwärme. Analoge Messungen an Substanzen mit zwei anisotropflüssigen Zuständen liegen noch nicht vor. Bei solchen würde man, wenigstens auf gleiche Beträge der Volumenänderung reduziert, für die Umwandlungswärme Beträge zu erwarten haben, die ihrer Größe nach zwischen den Werten der Schmelzwärme und der Klärungswärme liegen müßten.

Diese hier möglichst einfach angenommenen Verhältnisse können natürlich, wenn neben den betrachteten Vorgängen noch molekulare Veränderungen, Assoziationen zu komplexen Molekülen usw. ins Spiel kommen, erheblich komplizierter werden, weil dann ein Teil der Wärmetönungen und Volumänderungen auf die Assoziationsvorgänge zurückzuführen sein wird.

Über den Einfluß des Magnetismus auf anisotrope Flüssigkeiten.

Es ist durch Versuche Lehmanns, der bekanntlich unter dem Mikroskop einzelne Schwärme durch Zusatz anderer Substanzen als Tröpfchen, die mit einer ausgesprochenen Vorzugs- oder Achsenrichtung behaftet sind, isolierte, festgestellt worden, daß man mit Hilfe des Magnetismus Richtkräfte auf die Moleküle auszuüben vermag. Ich selbst habe die magnetische Beeinflussung der anisotropen Substanz im reinen Zustande untersucht, und zwar in folgender Weise. Zwischen den Polen eines starken Elektromagneten mit durchbohrten Polen, wie er zur Demonstration des longitudi-

1) Die angegebenen Wärmetönungen beziehen sich auf je 1 g Substanz.

nalen Zeeman-Effektes dienlich ist[1]), brachte ich einen nach meinen Angaben von der Firma E. Leybolds Nachf. in Köln hergestellten planparallelen Trog an, bestehend aus zwei mikroskopischen Objektträgern, die durch dünne Glasstreifen in einem Abstande von sehr nahe 0,5 mm gehalten werden. In diesem befand sich Anisaldazin, das mittels eines kleinen unterhalb des Polzwischenraumes stehenden elektrischen Ofens in Form einer Tasche leicht geschmolzen werden konnte. Durch die Bohrungen der Pole hindurch konnte man den Faden einer Glühlampe anvisieren, der ohne Trog oder, solange die Flüssigkeit über ihre Klärungstemperatur hinaus erwärmt war, scharf gesehen wurde, aber beim Trübewerden der Flüssigkeit verschwand und einer diffusen Helligkeit Platz machte. Sobald aber der Magnet erregt wurde, wurden alle vorher in völliger Unordnung durcheinander gelagerten Schwärme parallel gerichtet, vereinigten sich dadurch im wesentlichen zu einem großen Schwarm und der Glühfaden war klar wieder sichtbar. Die Feldstärke betrug einige 1000 Einheiten, und man konnte deutlich das zeitliche Anwachsen der Magnetisierung nach Stromschluß an dem allmählichen Einsetzen des Effektes bemerken. Beim Ausschalten der Magneterregung stellte sich augenblicklich die Trübung wieder her, ein unzweideutiger Beweis dafür, daß nun wieder die unregelmäßige Wärmebewegung die Herrschaft gewonnen, die bei gegebener Temperatur nur Schwärme einer bestimmten Größe bestehen läßt.

Dabei ist es von besonderem Interesse, zu konstatieren, daß unmittelbar an der Glasfläche in einer allerdings offenbar sehr dünnen Schicht die Unordnung der ursprünglichen Schwarmzustände bestehen blieb und nur die Hauptmasse der Flüssigkeit im Inneren magnetisch beeinflußt wurde, so daß die Masse zwar in der Durchsicht völlig klar aussah, im reflektierten Lichte aber trotzdem noch trübe zu sein schien. Diese Erscheinung spricht unzweideutig dafür, daß die magnetische Richtkraft noch nicht ausreichend war, um die unmittelbar der Wand anliegenden Teile der Flüssigkeit zu beeinflussen. Auch Lehmann weist bei verschiedenen Gelegenheiten darauf hin, daß die unmittelbar unter dem Einfluß der Wand stehenden Teilchen ihre Struktur bisweilen hartnäckig beibehalten. Andererseits beweist diese Beobachtung am Anisaldazin deutlich, daß bei dieser Substanz unter den von mir verwendeten Versuchsbedingungen die Tendenz zur Pseudoisotropie noch nicht vorhanden, also nicht Zustand *B*, sondern Zustand *A* in Figur 5 der stabilere war. Andernfalls würde ja gerade unter dem Einfluß des Feldes die Pseudoisotropie, falls sie nicht schon spontan vorhanden gewesen wäre, sich besonders leicht haben einstellen müssen.

1) Herrn Prof. Max Wien, der mir den Magneten für diese Versuche freundlichst zur Verfügung zu stellen die Liebenswürdigkeit hatte, sei auch an dieser Stelle herzlich dafür gedankt.

Signalisierung von magnetischen Einflüssen auf die innere Reibung der anisotrop-flüssigen Phase.

Wir haben oben bei der theoretischen Behandlung der Viskositätsanomalien gesehen, daß die Verminderung der inneren Reibung im anisotrop-flüssigen Zustande einem Einstellen der Schwarmachse parallel der Strömungsrichtung zuzuschreiben ist. Da wir nun, wie wir eben gesehen haben, durch magnetische Kräfte richtend auf die Schwärme einzuwirken vermögen, so liegt es nahe zu versuchen, die Schwarmrichtung strömender Substanz magnetisch zu beeinflussen. Würde es z. B. durch Anlegen eines starken transversalen Magnetfeldes gelingen, die Schwarmachsen mehr oder weniger aus der Bewegungsrichtung heraus in eine dazu senkrechte Richtung zu bringen, so wäre eine Vergrößerung der Reibung im anisotropen Zustande zu erwarten, also ein Anwachsen der Ausflußzeit unter sonst gleichen Bedingungen und insbesondere ein Ansteigen des Wertes von $\frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}}$. Im Poiseuilleschen Strömungszustand bei möglichst geringen Strömungsgeschwindigkeiten sollte man einen deutlichen Effekt erwarten können. Für den Fall, der eine nicht unbeträchtliche Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß die spontane Einstellung der Schwarmachsen in die Strömungsrichtung nur unvollkommen sein sollte, wäre auch eine Verminderung des $\frac{R_{a(\min)}}{R_{i(\max)}}$-Wertes durch Anlegen eines longitudinalen Magnetfeldes zu erwarten, doch erscheint die Möglichkeit, diesen Effekt nachzuweisen, dem Verfasser sehr viel kleiner. Im turbulenten oder hydraulischen Zustande erscheint eine meßbare Beeinflussung der Reibung weniger wahrscheinlich.

Zurzeit sind Versuche zum Studium der magnetischen Beeinflussung der inneren Reibung anisotroper Flüssigkeiten in Vorbereitung. Eine analoge Beeinflussung der Viskositätsanomalien durch ein transversales oder longitudinales elektrostatisches Feld wäre vielleicht ebenfalls möglich, doch scheinen mir die Aussichten für den Nachweis eines derartigen Effektes äußerst gering.

Über den Verlauf der Trübung anisotroper Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.

Unsere Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten sieht in der Schwarmbildung eine

Konkurrenz zwischen den Molekularkräften, die eine Schaffung richtungsgeordneter Zustände anstreben und der Wärmebewegung, die völlig ungeordnete Zustände herzustellen bemüht ist. Aus dieser Auffassung folgt, daß mit sinkender Temperatur wegen der abnehmenden Intensität der Wärmebewegung die Ausbildung größerer richtungsgeordneter Aggregate ermöglicht sein wird. Mit einer solchermaßen wachsenden mittleren Schwarmgröße wird die Zahl der Schwärme pro Volumeinheit abnehmen, mit ihr die Zahl der Unstetigkeitsflächen, an denen durch Zerstreuung des Lichtes die Trübung hervorgerufen wird, und wir werden daher schließen müssen, daß die Trübung mit wachsender Temperatur mehr und mehr verschwinden muß. Nun hat in der Tat Vorländer Substanzen gefunden, die sich leicht sehr weit unter den Trübungspunkt unterkühlen lassen, und konstatiert, daß die anisotrope und dabei zweifellos flüssige Substanz noch in Schichtdicken von einigen Zehntel-Millimeter völlig klar bleibt. Dieser Befund spricht in hohem Grade für die Richtigkeit unserer Überlegungen. Ferner hat Schenck vor einigen Jahren[1]) orientierende Versuche darüber gemacht, wie sich die Trübung einer anisotropen Flüssigkeit mit der Temperatur ändert. Es war ihm dabei allerdings lediglich um eine Widerlegung der Emulsionstheorie zu tun, derzufolge die Trübung beim Klärungspunkte beginnend mit wachsender Temperatur hätte zunehmen sollen. Daher begnügte sich Schenck damit zu konstatieren, daß ein derartiger Verlauf der Trübung nicht vorliege und äußert sich sogar dahin, daß die Trübung völlig konstant bleibe. Studiert man aber die von Schenck angegebenen Zahlenwerte seiner 5 Versuche genauer, so merkt man bald, daß dieselben sogar ganz unzweideutig für eine Abnahme der Trübung mit sinkender Temperatur sprechen.

Nimmt man nämlich an, daß die Anfangsablesungen im anisotropen Zustande der sämtlichen 5 Schenckschen Versuche sich auf die gleiche Temperatur beziehen und ebenso die Schlußablesungen[2]), und trägt die einzelnen Beobachtungszeiten in ein Diagramm ein (punktierte Kurven in Fig. 10), so kann man deutlich die abnehmende Tendenz erkennen und findet dieselbe besonders deutlich in den Mittelwerten ausgeprägt, welche einen durchaus glatten Verlauf liefern (dicke ausgezogene Kurve). Demjenigen, der selbst intensiver spektrophotometrisch gearbeitet hat, wird das starke Schwanken der Einzelbeobachtungen und die trotzdem durch Mittelwertbildung aus zahlreichen Ablesungen erreichbare Genauigkeit bekannt sein. Wenn demnach auch der Verlauf der Trübung anisotroper Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur noch zweifellos einer genaueren Untersuchung bedarf, so darf doch wohl in dem eben angeführten wenigstens eine vorläufige Bestätigung unserer Überlegungen erblickt werden. Eine genauere Untersuchung dieses Gegenstandes wird demnächst unternommen werden.

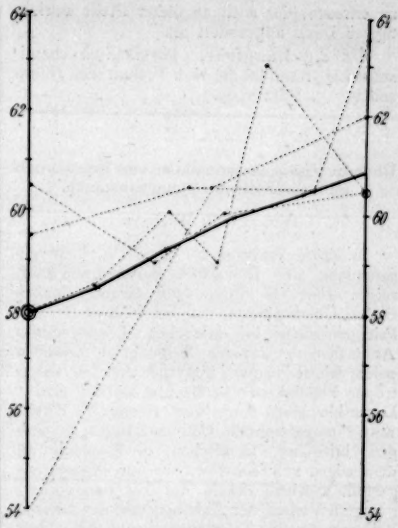


Fig. 10.

Zurzeit scheint es mir noch verfrüht, die Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten eingehender auszugestalten und ich halte es vielmehr für wünschenswert, durch Beschaffung sorgfältigen Beobachtungsmateriales auf den verschiedenen Gebieten eine eingehendere Prüfung der einzelnen Konsequenzen der Schwarmtheorie zu ermöglichen. Insbesondere ist eine möglichst eingehende physikalisch-chemische Untersuchung der Substanzen mit zwei anisotrop-flüssigen Phasen wünschenswert, die leider in vielen Fällen durch die Unbeständigkeit und Kostbarkeit der notwendigen Präparate sehr erschwert wird.

Auch bei den hier ausgeführten Versuchen, wie bei den in Vorbereitung befindlichen hatte ich mich der Unterstützung der Jagor-Stiftung

1) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. W. Engelmann, Leipzig 1905. S. 39.

2) Durch diese Annahme legt man den 5 Versuchen gleiches Gewicht bei; Herr Schenck hat mit abkühlender Schmelze gearbeitet und gibt Ablesungszeiten, aber keine Temperaturen an.

zu erfreuen, der auch an dieser Stelle aufrichtigster Dank abgestattet sei.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule. 5. März 1909.

(Eingegangen 5. März 1909.)

Über die Viskositätsanomalien von Emulsionen im turbulenten Strömungszustande.

Von Fr. A. Willers.

In einem Vortrage auf der XIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zeigte Herr E. Bose auf Grund theoretischer Überlegungen, daß bei binären Flüssigkeitsgemischen im kritischen Lösungspunkt Anomalien der inneren Reibung zu erwarten seien, wie sie in ganz ähnlicher Art bei anisotropen Flüssigkeiten beobachtet worden sind [1]). Daraufhin sind dann von Herrn V. Rothmund experimentelle Untersuchungen an einigen kritischen Gemischen, z. B. auch an demjenigen von Isobuttersäure und Wasser angestellt worden, die in der Tat den vorhergesagten Verlauf der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ergaben [2]). Herr E. Bose hat dann weiter auf Grund seiner Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten [3]) vermutet, daß diese Viskositätsanomalien bei anisotropen Flüssigkeiten im turbulenten Strömungszustande geringer sein würden, da die auftretenden Wirbel die Schwärme der ihrer Richtung nach geordneten Moleküle mehr oder weniger zerstören müssen. Nach dieser Richtung hin von ihm an Anisaldazin ausgeführte Versuche [4]) haben diese Vermutung bestätigt. Es fragte sich nun: tritt auch bei den binären kritischen Gemischen infolge der intensiveren Durchwirbelung im turbulenten Strömungszustande die durch Versuche im Poiseuilleschen Zustand nachgewiesene Viskositätsanomalie in der Nähe des kritischen Trübungspunktes immer mehr zurück oder bleibt dieselbe bestehen und ist damit ein wesentliches Kriterium gegen die Emulsionsnatur der anisotropen Flüssigkeiten gefunden?

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Bose habe ich darüber einige Versuche mit einer ganz analogen Versuchsanordnung ausgeführt, wie er sie in der oben erwähnten Arbeit zur Untersuchung des turbulenten Zustandes der anisotropen Flüssigkeiten verwandt hat. Nur hatte das Reibungsgefäß nicht die dort angegebene Form, sondern die in Fig. 1 wiedergegebene. Zwischen den einzelnen kugelförmigen Erweiterungen waren Marken angebracht, und diese selbst waren sowohl durch Auswägen als auch durch Vergleich der Ausflußzeiten bei denselben Drucken und konstanter Temperatur aufeinander bezogen. Bei niederen Drucken konnte man daher die in den oberen kleinen Kugeln enthaltene Menge durch die Kapillare fließen lassen, während für höhere Drucke eine der beiden großen Kugeln oder, wie es bei den meisten Versuchen geschah, die beiden großen Kugeln benutzt werden konnten. Man erhielt so bei den niedrigen Drucken nicht übermäßig lange Ausflußzeiten, bei den hohen nicht zu kurze, die die Genauigkeit beeinträchtigt hätten. Zur Bestimmung der Zeit wurden immer die Marken am ausfließenden Gefäß benutzt. Sämtliche Zeiten sind dann so umgerechnet worden, daß in die Figuren 2 bis 15 die Logarithmen derjenigen Zeiten eingetragen sind, die für die entsprechenden Verhältnisse zum Ausfluß der größeren beiden Kugeln nötig sein würden.

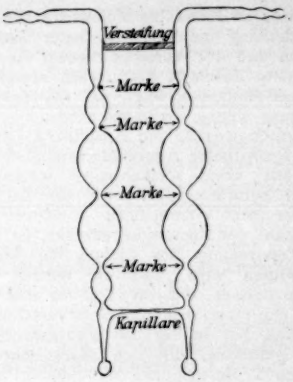


Fig. 1.

Da man aber mit dieser Anordnung noch nicht zu genügend niedrigen Drucken kam, wurden schließlich auf beiden Seiten die drei oberen Kugeln abgeschnitten und anstatt dessen zylindrische Rohre angeschmolzen. Die auf einer Seite höher stehende Flüssigkeit strömte dann allein unter ihrem eigenen Druck durch die Kapillare. Infolge der zylindrischen Form konnte dabei leicht der mittlere Druck bestimmt werden, unter dem die Flüssigkeit beim Durchfluß stand. Die beiden unteren kleinen Kugeln wurden nicht mit fortgeschnitten, um die Kapillare sicher unverändert erhalten zu können.

Als zu untersuchende Flüssigkeit wurde ein kritisches Gemisch von Isobuttersäure und Wasser genommen. Dasselbe eignet sich besonders gut für derartige Versuche, weil das in Betracht

1) Vgl. Zeitschr. für Elektrochemie 1907, 449–456; ausführlicher diese Zeitschr. **8**, 347, 1907.
2) Vgl. Zeitschr. für physik. Chemie **63**, 54–82.
3) Diese Zeitschr. **9**, 708–713, 1908.
4) Diese Zeitschr. **10**, 32–36, 1909.

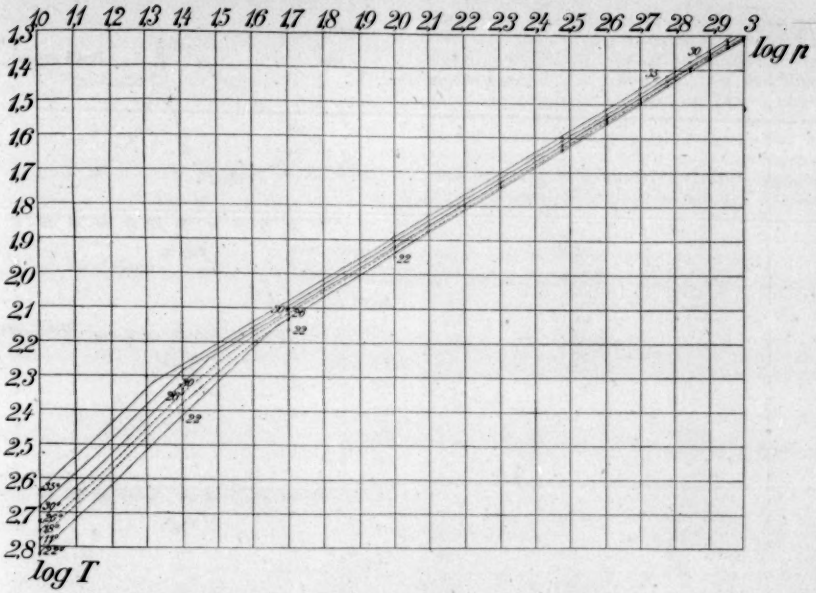


Fig. 2.

kommende Temperaturgebiet um die Zimmertemperatur herum liegt. Da die Temperatur aus diesem Grunde sich leicht längere Zeit konstant halten ließ, so wurden die Versuche so angestellt, daß bei konstanter Temperatur für eine ganze Reihe von Drucken die Ausflußzeiten bestimmt wurden, abgesehen von den einige Wochen später ausgeführten Versuchen im Poiseuilleschen Zustand, wo mit konstantem Druck und variabler Temperatur gearbeitet wurde. Der kritische Punkt meines Gemisches lag etwa bei 22°, also einige Grade tiefer, als ihn Herr V. Rothmund angibt. Nachdem das Gemisch einige Zeit gestanden hatte, war derselbe noch weiter gesunken und lag bei den Versuchen im Poiseuilleschen Zustand etwa bei 21°.

Was nun die Aufzeichnung der Resultate anlangt, so habe ich zunächst Isothermen gezeichnet, die die Abhängigkeit der Ausflußzeit T vom Druck p geben. Man pflegt dabei nach Brillouin[1]) zwei Arten der Auftragung zu verwenden. Einmal trägt man $p \cdot T$ als Funktion von p auf. Der Poiseuillesche Zustand gibt dann eine horizontale Gerade, während der turbulente Zustand in unserem Falle eine gekrümmte Linie ergibt. Ich habe die andere Aufzeichnung gewählt, wo man $\log \frac{1}{T}$ als Funktion von $\log p$ aufträgt. Hier erhält man für den Poiseuilleschen Zustand bei Anwendung gleicher Maßstäbe eine unter 45° geneigte Gerade. Für den turbulenten Zustand erhält man ebenfalls für nicht zu hohe Drucke angenähert eine Gerade, die natürlich eine andere Neigung besitzt, und diese beiden Geraden gehen durch ein gekrümmtes Kurvenstück ineinander über. Letzteres ist der Bereich, in dem weder der Poiseuillesche noch der turbulente Zustand stabil sind. Für höhere Drucke, etwa von 800 mm ab, scheinen die Kurven nach unten hin von der Geraden abzuweichen. Doch läßt sich in dem für uns in Betracht kommenden Gebiete der turbulente Zustand angenähert recht gut durch eine Gerade darstellen; wenigstens gilt das für die Temperaturen über dem kritischen Punkt. In Fig. 2 sind für 35°, 30°, 26° und 22° die beiden Geraden gezeichnet, während das sie verbindende Kurvenstück nur durch einzelne bei den Versuchen erhaltene Punkte angedeutet ist. Für Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes verlaufen die Isothermen im Gebiet des Poiseuilleschen Zustandes wieder deutlich gerade, im turbulenten Zustand

1) Marcel Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, partie I, chap. IV.

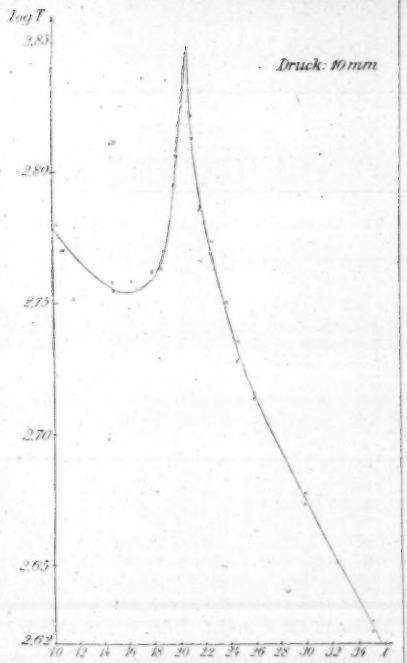


Fig. 3.

zeigen sie dagegen eine schwache Krümmung, so daß ich mich nicht entschließen konnte, den turbulenten Zustand ebenso wie bei den Isothermen oberhalb der kritischen Temperatur

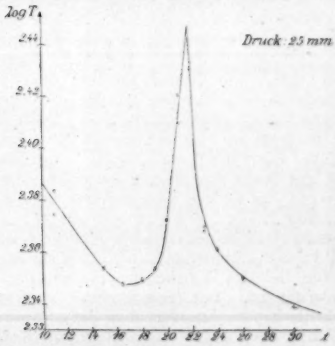


Fig. 4.

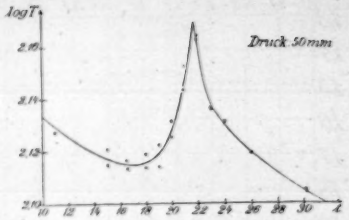


Fig. 5.

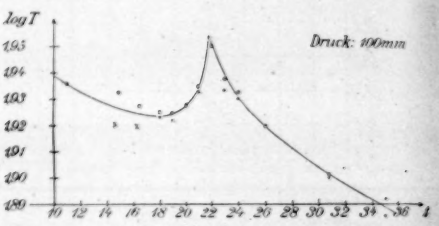


Fig. 6.

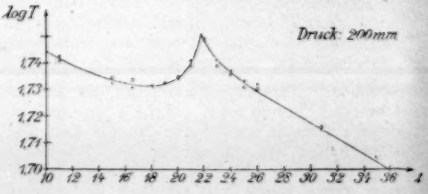


Fig. 7.

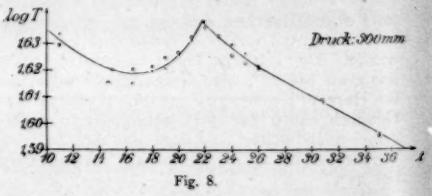


Fig. 8.

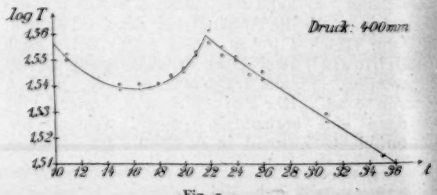


Fig. 9.

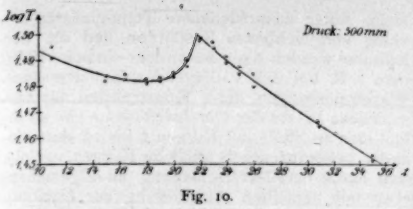


Fig. 10.

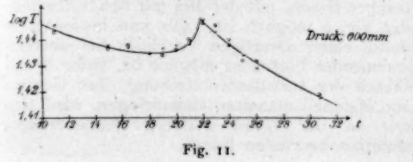


Fig. 11.

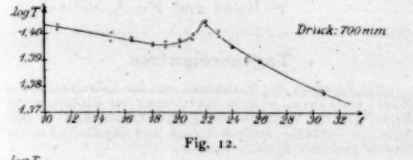


Fig. 12.

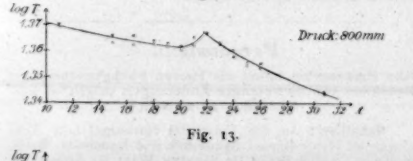


Fig. 13.

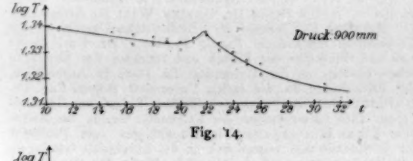


Fig. 14.

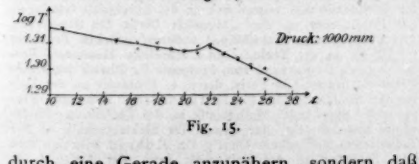


Fig. 15.

durch eine Gerade anzunähern, sondern daß ich es vorgezogen habe, die Punkte durch eine kontinuierliche Kurve zu verbinden. In Fig. 2 sind zwei solcher Kurven für 18^0 und für 11^0 gestrichelt eingezeichnet.

Die eigentlichen Resultate der Versuche aber zeigen die Fig. 3—15, die aus den Isothermen entnommen sind und in denen für konstanten Druck die Abhängigkeit der Durchflußzeit und damit der inneren Reibung von der Temperatur dargestellt ist. Ich habe hier als Ordinate den Logarithmus der Durchflußzeit aufgetragen und nicht, wie Herr Bose (l. c.) getan hat, die Durchflußzeit selbst multipliziert mit einem Faktor, der die Ordinaten aller Kurven in dem durch die Spitze dargestellten Viskositätsmaximum gleich groß macht, weil mir die Ordinate in der Spitze der Kurven am wenigsten genau bestimmbar zu sein scheint. Auch bei dieser Art der Auftragung lassen sich durch einfache Parallelverschiebung alle Kurven für den Poiseuilleschen Zustand zur Deckung bringen. Man sieht also daraus, daß sich die Spitze und der Haken der Kurven bei dem Druck einer 10 mm bezw. 25 mm hohen Quecksilbersäule (abgesehen von der schon oben erwähnten Verschiebung des kritischen Punktes) angenähert decken, daß auch für 25 mm Druck in diesem Teil der Kurve noch der Poiseuillesche Zustand herrscht, während für höhere Temperaturen schon bei 25 mm Druck teilweise turbulente Bewegung eintritt. Es stimmt das auch ziemlich gut mit der Lage der entsprechenden Punkte in Fig. 2 überein.

Die Nullkreise in den Kurven geben die Durchflußzeit von links nach rechts, die kleinen Kreuze diejenige von rechts nach links an, analog Boses Versuchsreihen *a* und *b* (l. c.). Am größten sind die Abweichungen hier bei der Kurve für 10 mm Druck. Es erklärt sich das daraus, daß die Ausflußzeiten sich in dem zylindrischen Gefäße nicht so genau messen lassen, wie beim Durchfluß in dem an den Einschnürungsstellen mit Marken versehenen in Fig. 1 wiedergegebenen Gefäß.

Aus dem Gesamtverlauf der Kurven geht deutlich hervor, daß wir bei dem kritischen Gemisch von Isobuttersäure und Wasser eine ganz ähnliche Erscheinung haben, wie sie Herr E. Bose bei den anisotropen Flüssigkeiten beobachtet hat. Auch hier nimmt mit der Stärke der Durchwirbelung die Reibungsanomalie in der Nähe des kritischen Punktes immer mehr ab. Ob das auch in der Weise geschieht, daß, wie bei der anisotropen Flüssigkeit, die Veränderung infolge des eintretenden turbulenten Strömungszustandes sich zunächst in der Nähe des kritischen Punktes geltend macht, darauf geben die vorliegenden Untersuchungen keine Antwort. Der Zweck derselben war nur der, durch möglichst tiefes Eindringen in das Gebiet des turbulenten Strömungszustandes überhaupt die Frage nach dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines derartigen Effektes zu entscheiden.

Auf die Deutung der Versuchsergebnisse will ich mich nicht einlassen, um so weniger, als die Theorie der turbulenten Strömung noch nicht über erste Ansätze hinaus gekommen ist; nur will ich erwähnen, daß drei Effekte eventuell von Einfluß sein könnten:

1. Während wir uns im Poiseuilleschen

Zustande vom kritischen Punkt aus auf der Grenze zwischen dem Gebiet unbegrenzter und begrenzter Mischbarkeit bewegen, wo also im wesentlichen nur die Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit in Betracht kommt, könnte im turbulenten Zustande auch die Viskosität der suspendierten Phase von Einfluß sein, so daß wir gewissermaßen in das Gebiet der begrenzten Mischbarkeit eindringen.

2. Es wäre denkbar, daß der Einfluß suspendierter Teilchen an sich im turbulenten Zustand mehr zur Geltung käme als im Poiseuilleschen.

3. Von anderer Seite im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß das Verhältnis der Viskositäten zweier Flüssigkeiten im Poiseuilleschen und im turbulenten Zustand ein ganz anderes sein kann, daß sogar eine Flüssigkeit, die im Poiseuilleschen Zustand zäher ist als eine andere, im turbulenten Zustand als die dünnflüssigere erscheinen kann. Vielleicht werden in unserem Falle ähnliche Verhältnisse vorliegen, doch kann man darüber erst entscheiden, wenn jene Untersuchungen noch weitergeführt sind.

Jedenfalls zeigen meine Versuche deutlich, wie weitgehend der Parallelismus bezüglich der Viskositätsanomalien zwischen den sog. kristallinischen Flüssigkeiten einerseits und den Emulsionen andererseits ist, und daß demnach auf Grund des Viskositätsverlaufs keinerlei Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien der anisotropen Flüssigkeiten möglich ist.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. E. Bose auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, im Februar 1909.

(Eingegangen 27. Februar 1909.)

Nachträgliche Anmerkung bei der Korrektur.

Wenn es sich darum handelt, verschiedene Substanzen miteinander oder die gleiche Substanz, z. B. bei verschiedenen Temperaturen, zu vergleichen, so ist es von Wichtigkeit, alle Angaben auf eine gleiche Intensität der Durchwirbelung beziehen zu können. Als solche reduzierte Koordinate empfiehlt sich das Druckgefälle (oder bei unverändertem Reibungsröhrchen der Druck), ausgedrückt in Vielfachen desjenigen Druckgefälles (bzw. Druckes), welches in der Isothermendarstellung der Fig. 2 dem Schnittpunkt der Poiseuilleschen mit der Turbulenz-Geraden entspricht. Bei gleichen Vielfachen dieser Einheit befinden sich die verschiedenen Substanzen (oder etwa die gleiche Substanz unter verschiedenen Temperaturen) in völlig vergleichbaren Zuständen und die Verhältnisse werden dann besonders einfach. Führt man z. B. bei den vorliegenden Isobuttersäure-Wassermessungen diese Konstruktion für verschiedene Werte der Durchwirbelung aus, so erhält man an Stelle der Kurven 3 bis 15 stets einander außerordentlich ähnliche Kurven, welche sich durch Parallelverschiebung im allgemeinen etwa mit derselben Annäherung zur Deckung bringen lassen, mit der dies mit den Isothermen der Fig. 2 möglich ist. Ob und inwieweit es durch einen derartigen Vergleich bei übereinstimmender Turbulenz möglich ist, tiefer in das Wesen der turbulenten Reibung, ihre Gesetze und Materialkonstanten einzudringen, wird sich erst an der Hand weiteren Beobachtungsmaterials beurteilen lassen.

E. Bose und Fr. A. Willers.

Tagesereignisse.

Der Professor der Mathematik an der Universität Paris, Henri Poincaré, wird in Göttingen auf Einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung vom 22. bis 28. April eine Serie von Vorträgen mathematischen und physikalischen Inhalts in deutscher Sprache halten.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Marburg Dr. A. Wegener für Meteorologie, Astronomie und kosmische Physik, an der Universität Berlin Dr. Gustav Witt für Astronomie.

Berufen: Der Dozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig Professor Dr. Emil Bose zum ord. Professor der Physik und Direktor des physikalischen Instituts an der Universität La Plata in Argentinien, der Privatdozent an der freien Universität Brüssel Ing. Dr. Goldschmidt zum wissenschaftlichen Beirat am Thermodynamischen Laboratorium der Universität Berlin, der Astronom Einar Hertzsprung in Kopenhagen zum Professor für Astronomie und Astrophysik an der Universität Göttingen, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Siegfried Valentiner zum etatsmäßigen außerordentlichen Professor für Physik an der Technischen Hochschule Hannover, Professor Jean Becquerel zum Professor für Physik am Musée d'Historie naturelle in Paris, der a. o. Professor an der Universität Straßburg Dr. Emil Timerding zum ord. Professor für angewandte Mathematik an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Dozent für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Konrad Simons zum a. o. Professor an der Universität Jena, der Assistent für theoretische Physik an der Universität Leiden Dr. L. S. Ornstein zum Lektor für mathematische Physik, Hydrodynamik und mathematische Chemie an der Reichsuniversität Groningen.

Verliehen: Dem ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Göttingen Dr. Gustav Tammann der Titel Geheimer Regierungsrat, dem Privatdozenten für physiologische Chemie an der Universität Berlin Dr. Ernst Friedemann der Titel Professor.

In den Ruhestand: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Königsberg Dr. Lassar-Cohn.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

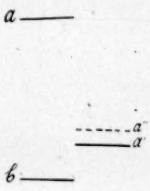
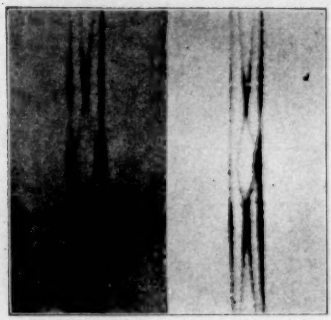


Fig. 1.



	Hg	5770	5791	1 mm = 0,12 Å.-E.
Auflösung:		symmetrisch	asymmetrisch	
Mittellinien:		gerade	gekrümmt	

Fig. 2.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

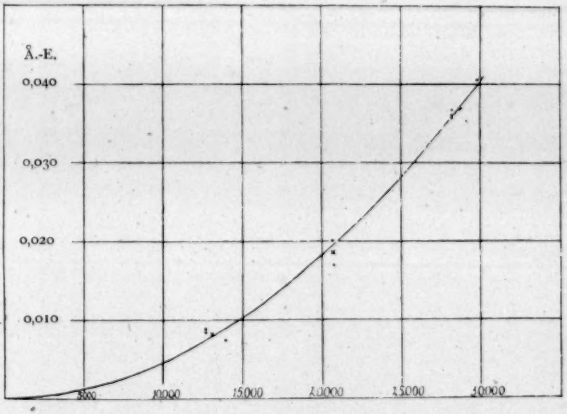


Fig. 3.